

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-258903

⑮ Int. Cl.⁴

C 08 F 2/50
G 03 C 1/68

識別記号

MDN
3 3 1

庁内整理番号

2102-4J
7267-2H

⑬ 公開 昭和63年(1988)10月26日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全32頁)

⑭ 発明の名称 光重合性組成物

⑰ 特 願 昭62-93497

⑱ 出 願 昭62(1987)4月16日

⑲ 発 明 者 小 池 充 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内
⑲ 発 明 者 川 村 浩 一 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内
⑲ 発 明 者 安 陪 幸 雄 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内
⑲ 発 明 者 喜 多 信 行 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内
⑳ 出 願 人 富士写真フィルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
㉑ 代 理 人 弁理士 中 村 稔 外5名

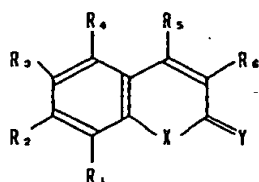
明 細 書

1. 発明の名称 光重合性組成物

2. 特許請求の範囲

- (1) エチレン性不飽和二重結合を少なくとも1個有する付加重合可能な化合物と光重合開始剤と、必要に応じて線状有機高分子重合体とを含む光重合性組成物において、該光重合開始剤が少なくとも下記の(イ)、(ロ)及び(ハ)の化合物の組合せであることを特徴とする光重合性組成物。

(イ) 一般式(1)の化合物



(1)

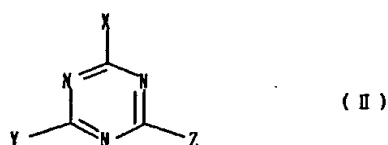
(ただし式中R₁ ~ R₆ はお互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、

水酸基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基を表す。また、R₁ ~ R₆ はそれが結合できる炭素原子と共に非金属原子から成る環を形成していても良い。

R₁ はR₁、又は-Z-R₁であり、Zはカルボニル基、スルホニル基、スルフィニル基、又はアリーレンジカルボニル基を表し、R₁、R₂は互いに独立して、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、ヘテロ芳香族基、置換ヘテロ芳香族基、シアノ基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、カルボキシ基、アルケニル基、置換アルケニル基を表す。またR₃、R₄は共に非金属原子から成る環を形成しても良い。XはO、S、NH、又は置換基を有する窒素原子を表す。Yは、酸素原子、又は-C-G₁、
G₂

であり、G₁、G₂は同一でも異なっても良く、水素原子、シアノ基、アルコキシカルボニル基、置換アルコキシカルボニル基、

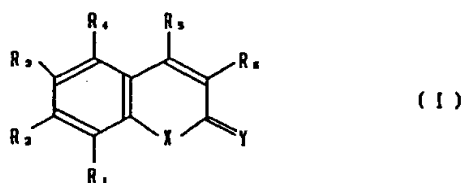
アリールオキシカルボニル基、置換アリールオキシカルボニル基、アシル基、置換アシル基、アリールカルボニル基、置換アリールカルボニル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、フルオロスルホニル基を表す。但し G_1 と G_2 は共に水素原子ではない。又 G_1 、 G_2 はそれが形成できる炭素原子と共に非金属原子から成る環を形成していても良い。) (ロ) 一般式 (II) で表わされる 2, 4, 6-置換-1, 3, 5-トリアジン化合物



(ただし、式中、X、YおよびZはそれぞれアルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基をあらわし、互いに同一でも異なってもよいが、それらの

くとも下記の (イ)、(ロ) 及び (ニ) の化合物の組合せであることを特徴とする光重合性組成物。

(イ) 一般式 (I) の化合物



(ただし式中 $R_1 \sim R_8$ はお互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、水酸基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基を表す。また、 $R_1 \sim R_8$ はそれが結合できる炭素原子と共に非金属原子から成る環を形成していても良い。

R_9 は R_1 又は $-Z-R_1$ であり、Zはカルボニル基、スルホニル基、スルフィニル基、又はアリーレンジカルボニル基を表し、 R_1 、

うちの少なくとも1つはモノー、ジー又はトリハロゲン置換メチル基を表す。)

または有機過酸化物

(ハ) 一般式 (III) :



(ただし、式中、mおよびnは1または2の整数、 R^1 は π -アレーン、 R^2 は π -アレーンまたは π -アレーン陰イオン、MはTi、Cr、Co、Mn、W、Fe、Mo、S、Se、Te、N、P、As、BiおよびSbから選ばれる陽イオン、Yは BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 $FeCl_4^-$ 、 $SnCl_3^-$ 、 $SbCl_4^-$ および $BiCl_4^-$ から選ばれる陰イオンを表す。)

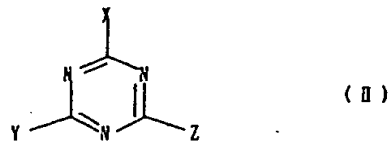
で表わされる化合物、芳香族オニウム塩および芳香族ハロニウム塩から選ばれる少なくとも一種の化合物。

(2) エチレン性不飽和二重結合を少なくとも1個有する付加重合可能な化合物と光重合開始剤と、必要に応じて線状有機高分子重合体とを含む光重合性組成物において、該光重合開始剤が少な

R_1 は互いに独立して、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、ヘテロ芳香族基、置換ヘテロ芳香族基、シアノ基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、カルボキシ基、アルケニル基、置換アルケニル基を表す。また R_1 、 R_2 は共に非金属原子から成る環を形成していても良い。XはO、S、NH、又は置換基を有する窒素原子を表す。Yは、酸素原子、又は $-C-G_1$ 、 G_2

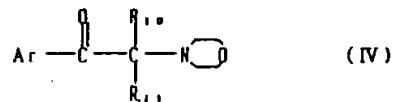
であり、 G_1 、 G_2 は同一でも異なっているも良く、水素原子、シアノ基、アルコキシカルボニル基、置換アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、置換アリールオキシカルボニル基、アシル基、置換アシル基、アリールカルボニル基、置換アリールカルボニル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、フルオロスルホニル基を表す。但し G_1 と G_2 は共に水素原子ではない。又 G_1 、

G₂はそれが形成できる炭素原子と共に非金属原子から成る環を形成していても良い。) (ロ) 下記一般式 (II) で表わされる 2, 4, 6-置換-1, 3, 5-トリアジン化合物



(ただし、式中、X、YおよびZはそれぞれアルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基をあらわし、互いに同一でも異なってもよいが、それらのうちの少なくとも1つはモノー、ジー又はトリハロゲン置換メチル基を表わす。)

(ニ) 一般式 (IV) のモルフォリノ化合物



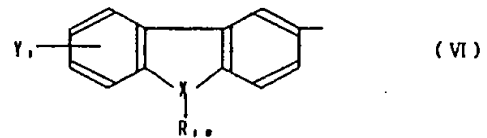
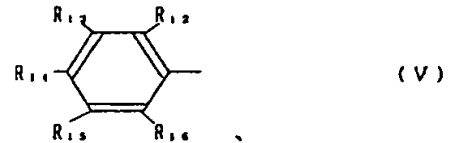
(ただし、式中、Ar は下記の一般式の一つ

の少なくとも一つは-S-R₁₇基、-SO-R₁₇基又は-SO₂-R₁₇基を表し、R₁₇はアルキル基、アルケニル基、R₁₈は水素原子、アルキル基、アシル基を表す。Y₁

は水素原子又は を表す。)]

から選ばれた芳香族基を表し、R₁₀、R₁₁は水素原子又はアルキル基を表し、又、R₁₀とR₁₁は互いに結合してアルキレン基を表しても良い。)

一般式：



(ただし式中、R₁₂~R₁₈は互いに独立して水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、置換アリール基、水酸基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、-S-R₁₇基、-SO-R₁₇基又は-SO₂-R₁₇基を表すが、但しR₁₂~R₁₈基

3. 発明の詳細な説明

「産業上の利用分野」

本発明は光重合性組成物に関する。さらに詳しくは、エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物と新規な組成の光重合開始剤と、必要に応じて線状有機高分子重合体とを含有する光重合性組成物に関し、たとえば、アルゴンレーザー光源に対しても感応しうる感光性印刷版の感光層等に有用な光重合性組成物に関するものである。

「従来の技術」

エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物と光重合開始剤と更に必要に応じて適当な皮膜形成能を有する結合剤、熱重合禁止剤を混和させた感光性組成物を用いて、写真的手法により画像の複製を行なう方法は、現在知られるところである。すなわち、米国特許2,927,022号、同2,902,356号あるいは同3,870,524号に記載されているように、この種の感光性組成物は光照射により光重合を起し、硬化し不溶化することから、該感光性組成物を適当な皮膜となし、

所望の画像の陰面を通して光照射を行ない、適当な溶媒により未露光部のみを除去する（以下、単に現像と呼ぶ）ことにより所望の光重合性組成物の硬化画像を形成させることができる。このタイプの感光性組成物は印刷版等を作成するために使用されるものとして極めて有用であることは論をまたない。

また、従来、エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物のみでは十分な感光性がなく、感光性を高めるために光重合開始剤を添加することが提唱されており、かかる光重合開始剤としてはベンジル、ベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル、ミヒラーケトン、アントラキノ、アクリジン、フェナジン、ベンゾフェノン、2-エチルアントラキノ等が用いられてきた。しかしながら、これらの光重合開始剤を用いた場合、光重合性組成物の硬化の感応度が低いので画像形成における像露光に長時間を要した。このため細密な画像の場合には、操作にわずかな振動があると良好な画質の画像が再現されず、さらに露光の光源のエネルギー放射量を増大しなければならないためにそれに伴う多大な発熱の放散を考慮する必要があった。加えて熱による組成物の皮膜の変形および変質も生じ易い等の問題があった。

また、これらの光重合開始剤は400nm以下の紫外領域の光源に対する光重合能力に比較し、400nm以上の可視光線領域の光源に対する光重合能力は顕著に低い。従って、従来の光重合開始剤を含む光重合性組成物は、応用範囲が著しく限定されていた。

また、これらの光重合開始剤は400nm以下の紫外領域の光源に対する光重合能力に比較し、400nm以上の可視光線領域の光源に対する光重合能力は顕著に低い。従って、従来の光重合開始剤を含む光重合性組成物は、応用範囲が著しく限定されていた。

可視光線に感応する光重合系に関して従来いくつかの提案がなされて来た。かかる提案として、米国特許第2850445号によればある種の光還元性染料、例えば、ローズベンガル、エオシン、エリスロシン等が効果的な可視光感応性を有していると報告されている。また改良技術として、染料とアミンの複合開始系（特公昭44-20189）、ヘキサアリアルビイミダゾールとラジカル発生剤および染料の系（特公昭45-37377）、ヘキサアリアルビイミダゾールとP-ジアルキルア

ミノベンジリデンケトンの系（特開昭47-2528、特開昭54-155292）、3-ケト置換クマリン化合物と活性ハロゲン化合物の系（特開昭58-15503）、置換トリアジンとメロシアニン色素の系（特開昭54-151024）などの提案がなされて来た。これらの技術は確かに可視光線に対して有効ではある。しかし、未だその感光速度は充分満足すべきものではなく、さらに改良技術が望まれていた。

また、近年、紫外線に対する高感度化や、レーザーを用いて画像を形成する方法が検討され、印刷版作成におけるUVプロジェクション露光法、レーザー直接製版、レーザーファクシミリ、ホログラフィー等が既に実用の段階にあり、これらに対応する高感度な感光材料が開発されているところである。しかし未だ十分な感度を有しているとは言えない。

「発明が解決しようとする問題点」

本発明は、高感度の光重合性組成物を提供することである。

すなわち、本発明の目的は、広く一般にエチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物を含む光重合性組成物の光重合速度を増大させる光重合開始剤を含んだ光重合性組成物を提供することである。

また本発明の他の目的は、400nm以上の可視光線、特にAr⁺レーザーの出力に対応する488nm付近の光に対しても感度の高い光重合開始剤を含んだ光重合性組成物を提供することにある。

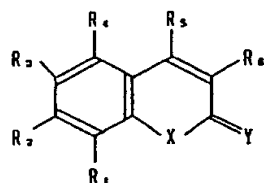
「問題点を解決するための手段」

本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、ある特定の光重合開始剤系がエチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物の光重合速度を著しく増大させ、また400nm以上の可視光線に対しても高感度を示すことを見出し、本発明に到達したものである。

すなわち、本発明はエチレン性不飽和二重結合を少なくとも1個有する付加重合可能な化合物と光重合開始剤と、必要に応じて線状有機高分子重合体とを含む光重合性組成物において、該光重合

開始剤が少なくとも下記の(イ)、(ロ)及び(ハ)の化合物の組合せであることを特徴とする光重合性組成物に関する。

(イ) 一般式(I)の化合物



(I)

(ただし式中 $R_1 \sim R_7$ はお互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、水酸基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基を表す。また、 $R_1 \sim R_7$ はそれが結合できる炭素原子と共に非金属原子から成る環を形成していても良い。

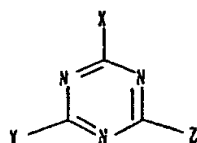
R_8 は R_1 、又は $-Z-R_1$ であり、 Z はカルボニル基、スルホニル基、スルフィニル基、又はアリーレンジカルボニル基を表し、 R_5 、 R_6

は互いに独立して、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、ヘテロ芳香族基、置換ヘテロ芳香族基、シアノ基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、カルボキシ基、アルケニル基、置換アルケニル基を表す。また R_5 、 R_6 は共に非金属原子から成る環を形成しても良い。 X は O 、 S 、 NH 、又は置換基を有する窒素原子を表す。 Y は、酸素原子、又は $-C-G_1$ であり、 G_1 、 G_2 は同一でも

異なっても良く、水素原子、シアノ基、アルコキシカルボニル基、置換アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、置換アリールオキシカルボニル基、アシル基、置換アシル基、アリールカルボニル基、置換アリールカルボニル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、フルオロスルホニル基を表す。但し G_1 と G_2 は共に水素原子ではない。又 G_1 、 G_2 はそれが形成できる炭素原子と共に非金属原子

から成る環を形成していても良い。)

(ロ) 一般式(II)で表わされる2, 4, 6-置換-1, 3, 5-トリアジン化合物



(II)

(ただし、式中、 X 、 Y および Z はそれぞれアルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基をあらわし、互いに同一でも異なってもよいが、それらのうちの少なくとも1つはモノー、ジー又はトリハロゲン置換メチル基を表わす。)

または有機過酸化物

(ハ) 一般式(III)：



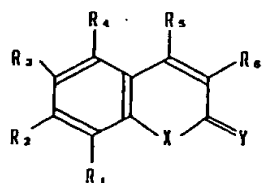
(ただし、式中、 m および n は1または2の整数、 R^* は π -アレーン、 R^*H は π -アレ

ーンまたは π -アレーン陰イオン、 M は Ti 、 Cr 、 Co 、 Mn 、 W 、 Fe 、 Mo 、 S 、 Se 、 Te 、 N 、 P 、 As 、 Bi および Sb から選ばれる陽イオン、 Y は BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 $FeCl_4^-$ 、 $SnCl_4^{2-}$ 、 $SbCl_4^-$ および $BiCl_4^-$ から選ばれる陰イオンを表わす。)

で表わされる化合物、芳香族オニウム塩および芳香族ハロニウム塩から選ばれる少なくとも一種の化合物。

また 本発明はエチレン性不飽和二重結合を少なくとも1個有する付加重合可能な化合物と光重合開始剤と、必要に応じて線状有機高分子重合体とを含む光重合性組成物において、該光重合開始剤が少なくとも下記の(イ)、(ロ)及び(ニ)の化合物の組合せであることを特徴とする光重合性組成物に関する。

(イ) 一般式(Ⅰ)の化合物



(Ⅰ)

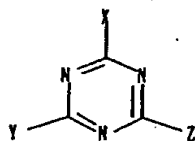
(ただし式中 $R_1 \sim R_6$ はお互いに独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、水酸基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、アミノ基、置換アミノ基を表す。また、 $R_1 \sim R_6$ はそれが結合できる炭素原子と共に非金属原子から成る環を形成していても良い。

R_1 は R_2 又は $-Z-R_2$ であり、 Z はカルボニル基、スルホニル基、スルフィニル基、又はアリーレンジカルボニル基を表し、 R_2 、 R_3 は互いに独立して、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、ヘテロ芳香族基、置換ヘテロ芳香族基、シアノ

基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、カルボキシ基、アルケニル基、置換アルケニル基を表す。また R_3 、 R_4 は共に非金属原子から成る環を形成していても良い。 X は O 、 S 、 NH 、又は置換基を有する窒素原子を表す。 Y は、酸素原子、又は $-C-G_1$ であり、 G_1 、 G_2 は同一

でも異なっても良く、水素原子、シアノ基、アルコキシカルボニル基、置換アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、置換アリールオキシカルボニル基、アシル基、置換アシル基、アリールカルボニル基、置換アリールカルボニル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、フルオロスルホニル基を表す。但し G_1 と G_2 は共に水素原子ではない。又 G_1 、 G_2 はそれが形成できる炭素原子と共に非金属原子から成る環を形成していても良い。)

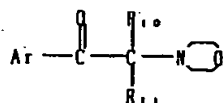
(ロ) 下記一般式(Ⅱ)で表わされる 2, 4, 6-置換-1, 3, 5-トリアジン化合物



(Ⅱ)

(ただし、式中、 X 、 Y および Z はそれぞれアルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基をあらわし、互いに同一でも異なってもよいが、それらのうちの少なくとも1つはモノ-、ジ-又はトリハロゲン置換メチル基を表す。)

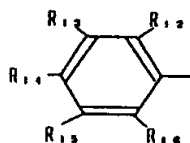
(ニ) 一般式(Ⅳ)のモルフォリノ化合物



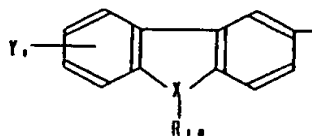
(Ⅳ)

(ただし、式中、 Ar は下記一般式の一つから選ばれた芳香族基を表し、 R_{10} 、 R_{11} は水素原子又はアルキル基を表し、又、 R_{10} と R_{11} は互いに結合してアルキレン基を表しても良い。)

一般式:



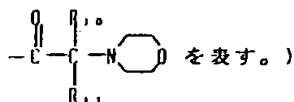
(Ⅴ)



(Ⅵ)

(ただし式中、 $R_{12} \sim R_{16}$ は互いに独立して水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、置換アリール基、水酸基、アルコキシ基、置換アルコキシ基、 $-S-R_{17}$ 基、 $-SO-R_{17}$ 基又は $-SO_2R_{17}$ 基を表すが、但し $R_{12} \sim R_{16}$ 基の少なくとも一つは $-S-R_{17}$ 基、 $-SO-R_{17}$ 基又は $-SO_2R_{17}$ 基を表し、 R_{17} はアルキル基、アルケニル基、 R_{16} は水素原子、アルキル基、ア

シル基を表す。Y₁は水素原子又は



以下、本発明について詳細に説明する。

本発明に使用するエチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物とは、その化学構造中に少なくとも1個のエチレン性不飽和結合を有する化合物である。例えばモノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体およびオリゴマー、又はそれらの混合物ならびにそれらの共重合体などの化学的形態をもつものである。モノマーおよびその共重合体の例としては、不飽和カルボン酸およびその塩、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸脂肪族多価アミン化合物とのアミド等があげられる。

不飽和カルボン酸のモノマーの具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸などがある。

ジベンタエリスリトールテトラアクリレート、ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等がある。

メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサンジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジベンタエリスリトールジメタクリレート、ジベンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリ

不飽和カルボン酸の塩としては、前述の酸のナトリウム塩およびカリウム塩などがある。

また、脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルのモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1,3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ(アクリロイルオキシプロピル)エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、1,4-シクロヘキサンジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジベンタエリスリトールジアクリレート、ジベンタエリスリトールトリアクリレート、

ソルビトールテトラメタクリレート、ビス-(p-(3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル)ジメチルメタン、ビス-(p-(アクリルオキシエトキシ)フェニル)ジメチルメタン等がある。

イタコン酸エステルとしては、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1,3-ブタンジオールジイタコネート、1,4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート等がある。

クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラジクロトネート等がある。

イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライ

ソクロトネート等がある。

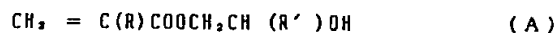
マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等がある。

さらに、前述のエステルモノマーの混合物もあげることができる。

また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビスアクリルアミド、メチレンビスメタクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビスアクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビスメタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等がある。

その他の例としては、特公昭48-41708号公報中に記載されている1分子に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記的一般式(A)で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加せしめた1分子中に

2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等があげられる。



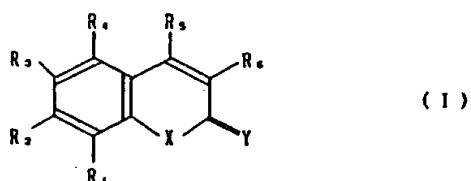
(ただし、RおよびR'はHあるいはCH₃を示す。)

また、特開昭51-37193号に記載されているようなウレタンアクリレート類、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号各公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートをあげることができる。さらに日本接着協会誌 Vol. 20、No. 7、300~308ページに光硬化性モノマー及びオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。なお、これらの使用量は、全成分に対して5~50重量%(以下%と略称する。)好ましくは、10~40%である。

次に本発明の光重合性組成物において著しい特

徴をなす光重合開始剤について説明する。

本発明で用いられる一般式(I)

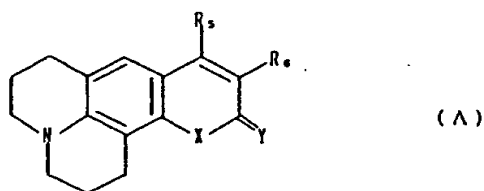


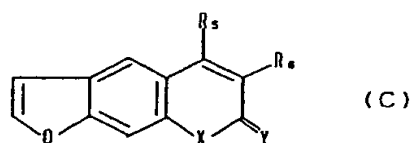
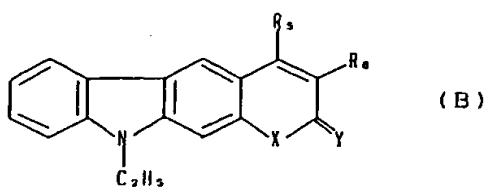
で表わされる化合物においてR₁、~R₅及びR₆のアルキル基としてはメチル、エチル、n-ブチル等炭素数1~20個までのものを使用でき、アリール基としてはフェニル等炭素数1~10個までのものを用いることができる。アルコキシ基としてはメトキシ、エトキシ、ブトキシ等炭素数1~6個までのものを使用できる。

またR₁、~R₆の置換アミノ基としては、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジフェニルアミノ、ピペリジノ、モルホリノ等炭素数1~20個を有するアルキルアミノ、アリールアミノ基を用いることができる。

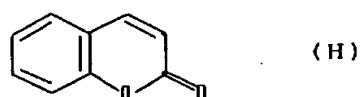
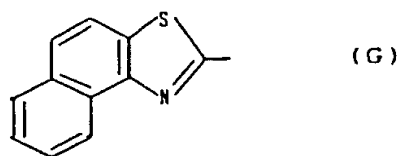
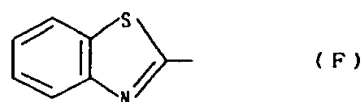
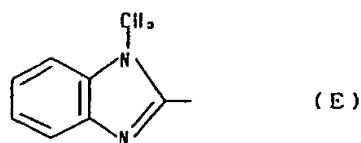
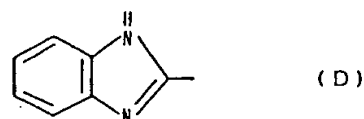
これらのアルキル基、アリール基、アルコキシ

基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基は置換基を有していても良く、例えば、フッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、メトキシ、エトキシ等のアルコキシ基、フェニル等のアリール基、シアノ基等がある。R₁、~R₆がそれと結合せる炭素原子と共に非金属原子から成る環を形成する場合、環を含む構造としては下記(A)(B)(C)に示すものが挙げられる。

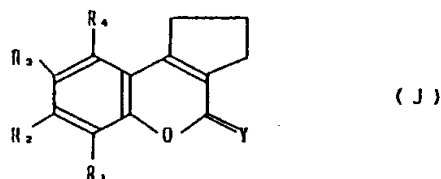




R_5 、 R_6 のアルケニル基としては、スチリル基等炭素数 2 ～ 10 個のものを、ヘテロ芳香族基の場合下記 (D) ～ (H) に示すものを用いることができる。



これらのヘテロ芳香族基も置換基を有しても良い。置換基としては、フッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジフェニルアミノ等の炭素数 1 ～ 20 個のアルキルアミノ基、アリールアミノ基、炭素数 1 ～ 20 個のアルキル基、炭素数 1 ～ 6 個のアルコキシ基等がある。また R_5 、 R_6 は共にそれと結合できる炭素原子と共に環を形成しても良い。例としては下記 (J) に示される構造が挙げられる。



X が置換基を有する窒素の場合、置換基としては、 R_1 ～ R_6 及び R_7 で挙げたアルキル基、アリール基と同様のものを用いることができる。

Y は、O または $\text{C}(\text{G}_1)(\text{G}_2)$ であり、 G_1 、 G_2 は同一又は異なる水素原子、シアノ基、エトキシカルボニル基等の炭素数 1 ～ 10 個のアルキル基を有するアルコキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基等炭素数 6 ～ 10 個のアリール基を有するアリールオキシカルボニル基、アセチル基、プロピオニル基等炭素数 1 ～ 6 個のアシル基、ベンゾイル基等炭素数 7 ～ 11 個のアリールカルボニル基、メチルチオ基、エチルチオ基等炭素数 1 ～ 6 個のアルキルチオ基、フェニルチオ基等炭素

数6～10個のアリールチオ基、フェニルスルホニル基等の炭素数6～10個のアリールスルホニル基、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基等の炭素数1～6個のアルキルスルホニル基またはフルオロスルホニル基を表わす。

これらのアルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、アリールカルボニル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アリールスルホニル基、アルキルスルホニル基は置換基を有していても良い。また置換基としては、塩素等のハロゲン原子、炭素数1～6個のアルキル基を有するアルコキシカルボニル基、カルボキシ基、炭素数6～10個のアリール基、炭素数1～6個のアルコキシ基、シアノ基が挙げられる。さらにアリールオキシカルボニル基、アリールカルボニル基、アリールチオ基、アリールスルホニル基の場合上記の置換基の外にメチル基等の炭素数1～6個のアルキル基も用いることができる。

またG₁とG₂はそれが結合せる炭素原子と共に非金属原子から成る環を形成する場合、環とし

ては通常メロシアン色素で酸性核として用いられるもので以下のものを挙げる事ができる。

- (a) 1, 3-ジカルボニル核、例えば1, 3-イソグンジン、1, 3-シクロヘキサジン、5, 5-ジメチル-1, 3-シクロヘキサジン、1, 3-ジオキサ-4, 6-ジオンである。
- (b) ピラゾリノン核、例えば3-メチル-1-フェニル-2-ピラズリン-5-オン、1-フェニル-2-ピラズリン-5-オン、1-(2-ベンゾチアゾイル)-3-メチル-2-ピラズリン-5-オンである。
- (c) イソオキサゾリノン核、例えば3-フェニル-2-イソオキサゾリン-5-オン、3-メチル-2-イソオキサゾリン-5-オンである。
- (d) オキシインドール核、例えば1-アルキル-2, 3-ジヒドロ-2-オキシインドールである。
- (e) 2, 4, 6-トリケトヘキサヒドロピリミジン核、例えばバルビツル酸または2-チオバル

ビツル酸及びその誘導体である。誘導体としては1-メチル、1-エチル等の1-アルキル体、1, 3-ジエチル、1, 3-ジブチル等の1, 3-ジアルキル体、1, 3-ジフェニル、1, 3-ジ(p-クロロフェニル)、1, 3-ジ(p-エトキシカルボニルフェニル)等の1, 3-ジアリール体、1-エチル-3-フェニル等の1-アルキル-3-アリール体等が挙げられる。

- (f) 2-チオ-2, 4-チアゾリジンジオン核、例えばローダニン及びその誘導体である。誘導体としては3-エチルローダニン、3-アリルローダニン等の3-アルキルローダニン、3-フェニルローダニン等の3-アリールローダニン等が挙げられる。

- (g) 2-チオ-2, 4-オキサゾリジンジオン(2-チオ-2, 4-(3H, 5H)-オキサゾールジオン)核、例えば2-エチル-2-チオ-2, 4-オキサゾリジンジオンである。

- (h) チアナフテノン核、例えば3(2H)-チア

ナフテノンおよび3(2H)-チアナフテノン-1, 1-ジオキサイドである。

- (i) 2-チオ-2, 5-チアゾリジンジオン核、例えば3-エチル-2-チオ-2, 5-チアゾリジンジオンである。
- (j) 2, 4-チアゾリジンジオン核、例えば2, 4-チアゾリジンジオン、3-エチル-2, 4-チアゾリジンジオン、3-フェニル-2, 4-チアゾリジンジオンである。
- (k) チアゾリジン核、例えば4-チアゾリジン、3-エチル-4-チアゾリジンである。
- (l) 4-チアゾリジン核、例えば2-エチルメルカプト-5-チアゾリン-4-オン、2-アルキルフェニルアミノ-5-チアゾリン-4-オンである。
- (m) 2-イミノ-2-オキソゾリン-4-オン(ヒダントイン)核である。
- (n) 2, 4-イミダゾリジンジオン(ヒダントイン)核、例えば、2, 4-イミダゾリジンジオン、3-エチル-2, 4-イミダゾリジンジ

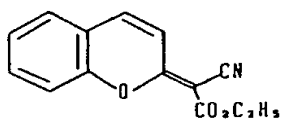
ンである。

- (c) 2-チオ-2, 4-イミダゾリジンジオン
(2-チオヒダントイン) 核、例えば2-チオ-2, 4-イミダゾリジンジオン、3-エチル-2-チオ-2, 4-イミダゾリジンジオンである。

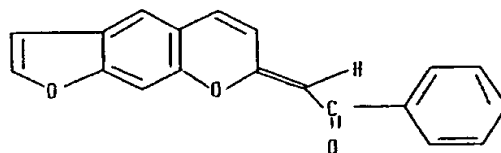
- (d) 2-イミダゾリン-5-オン核、例として2-n-プロピル-メルカプト-2-イミダゾリン-5-オンである。

- (e) フラン-5-オンである。

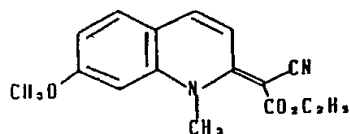
本発明で用いられる一般式 (I) で表わされる化合物の具体例を下記に示す。



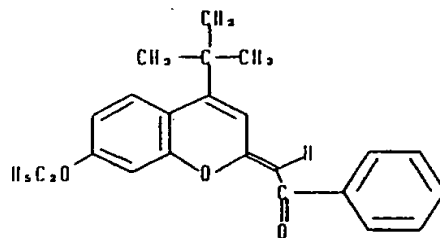
(I-1)



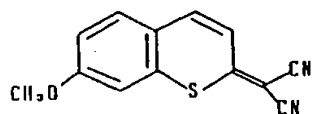
(I-4)



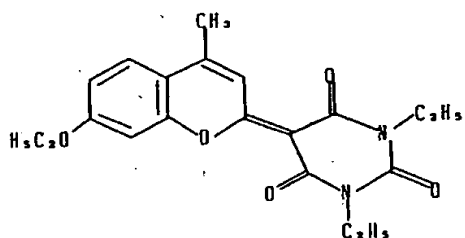
(I-5)



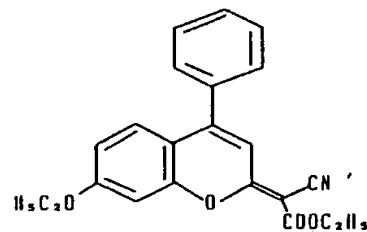
(I-8)



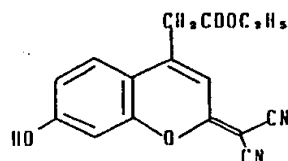
(I-6)



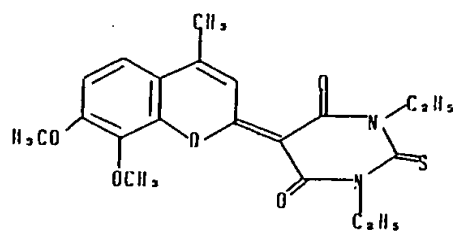
(I-7)



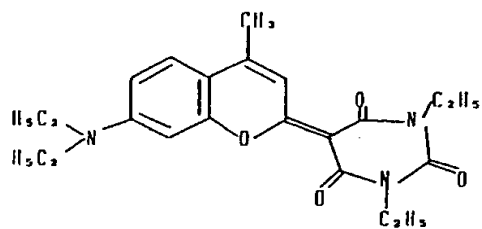
(I-9)



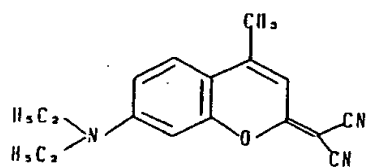
(I-10)



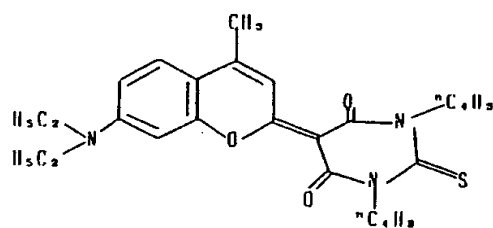
(I-11)



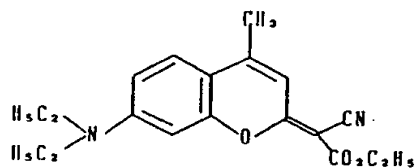
(I-14)



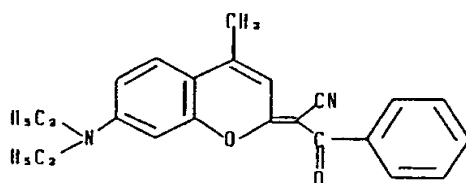
(I-12)



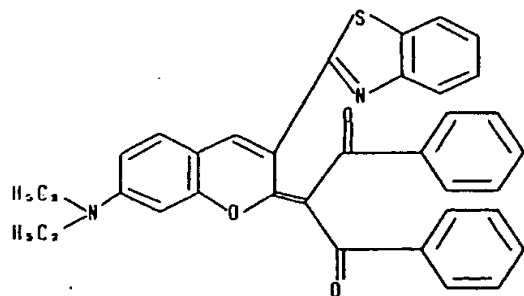
(I-15)



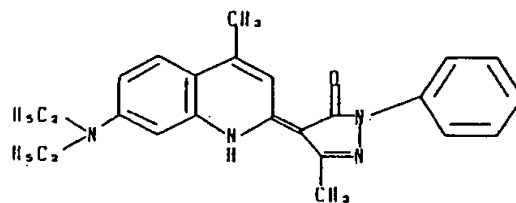
(I-13)



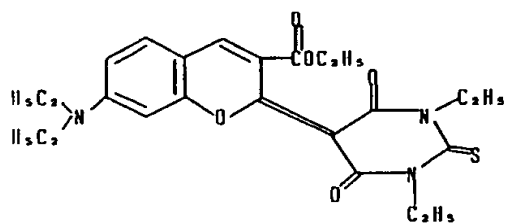
(I-16)



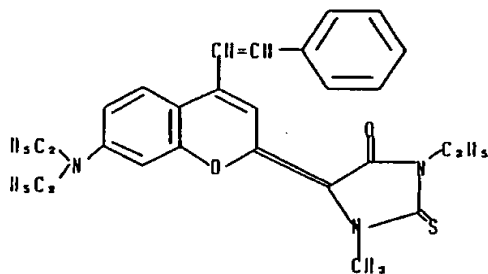
(I-17)



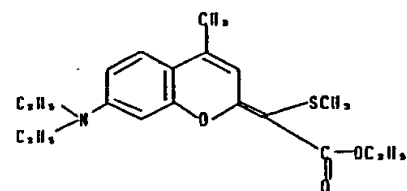
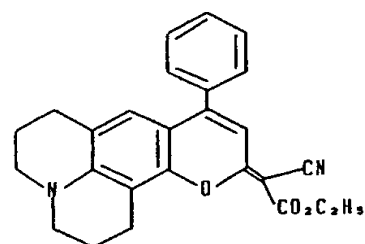
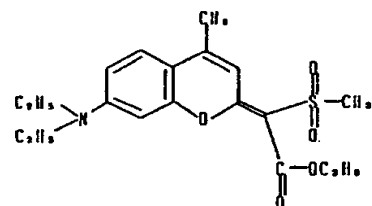
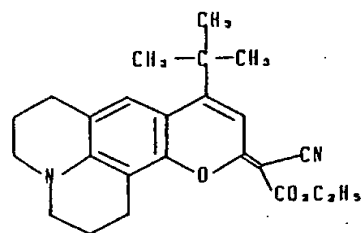
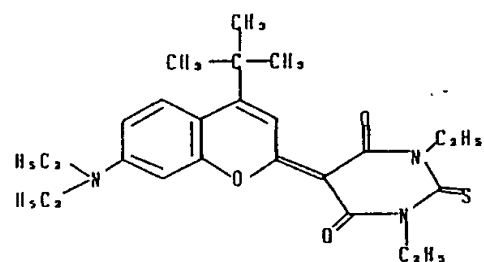
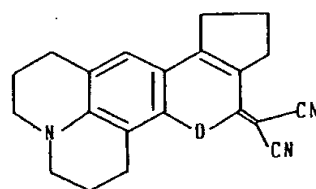
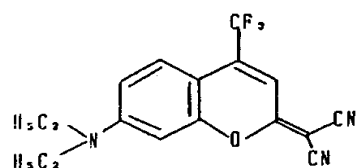
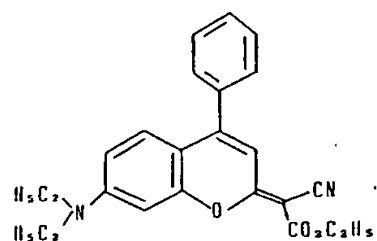
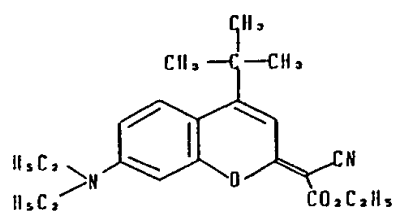
(I-19)

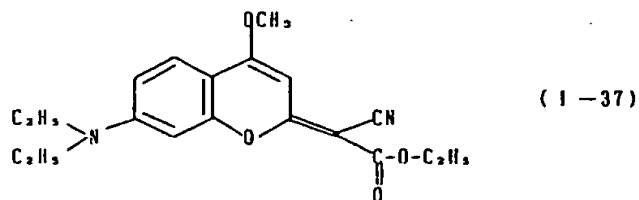
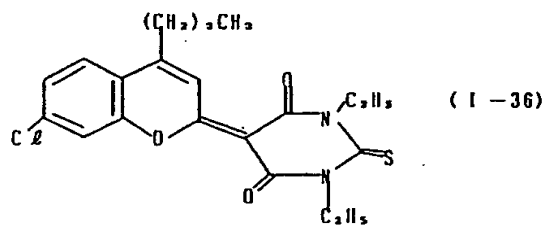
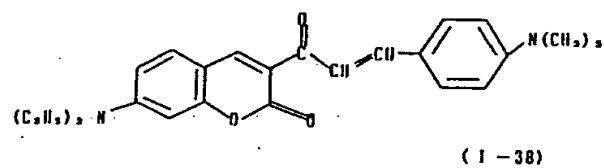
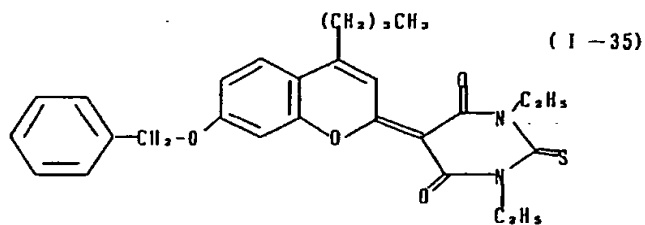
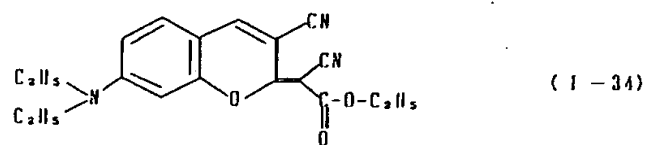
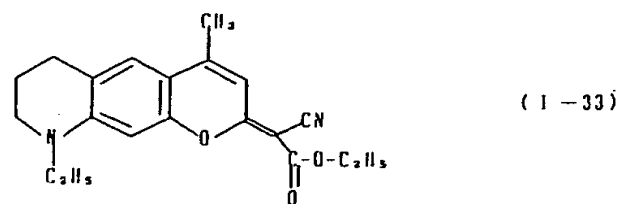
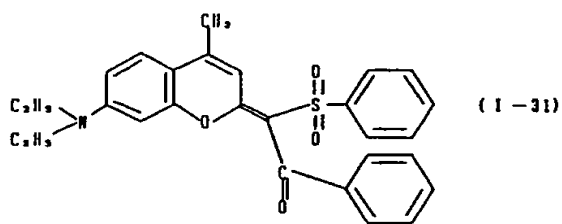
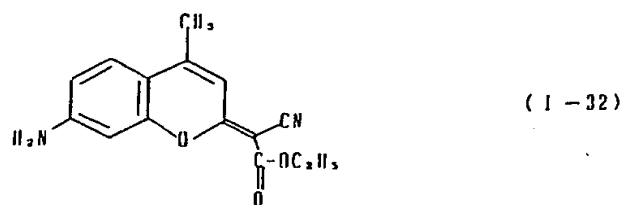
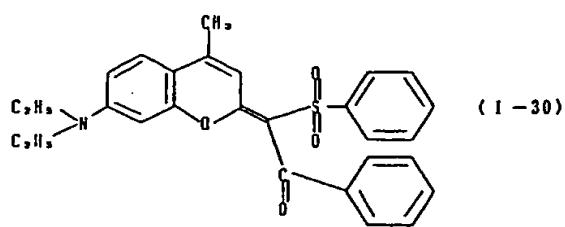


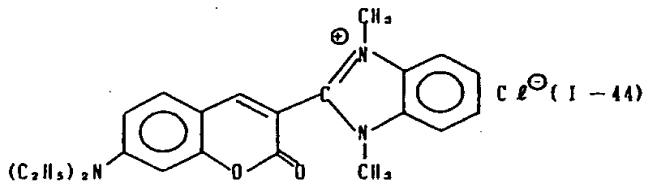
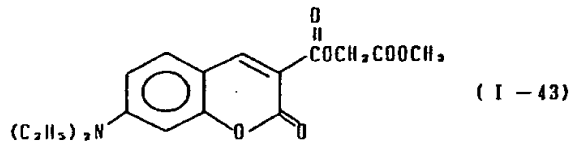
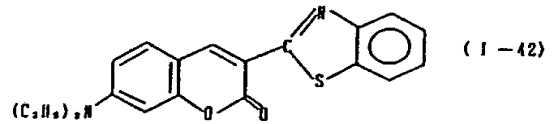
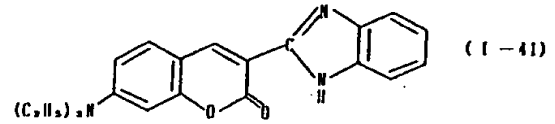
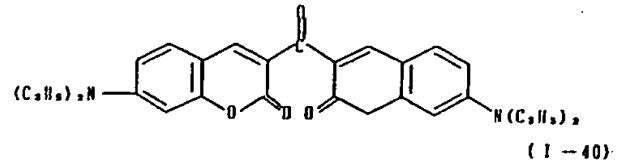
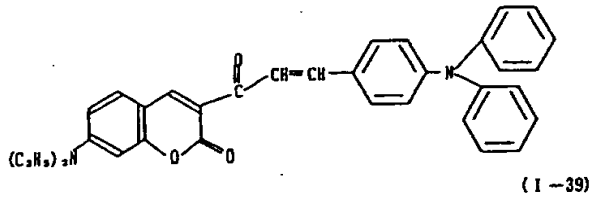
(I-18)



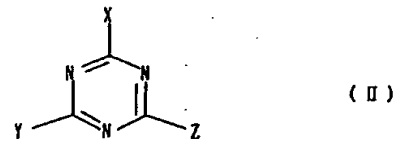
(I-20)







本発明で用いられる一般式 (II)



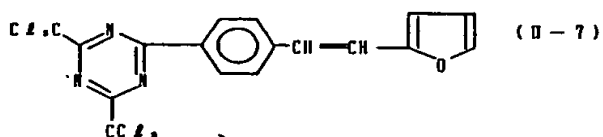
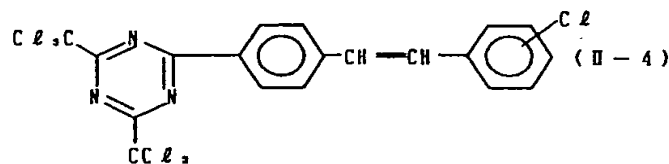
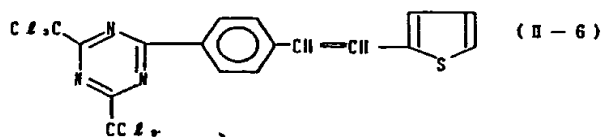
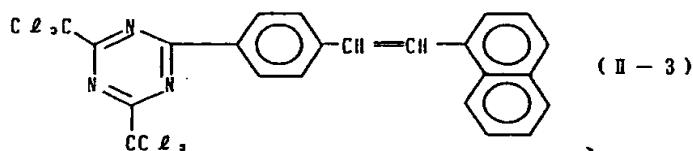
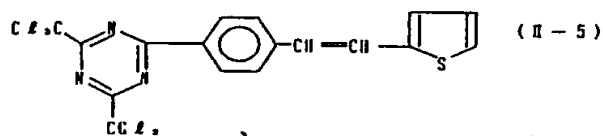
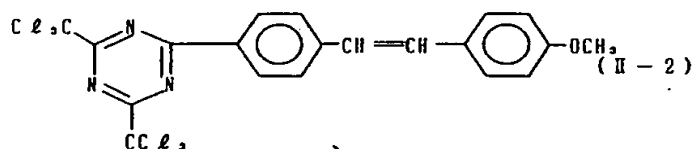
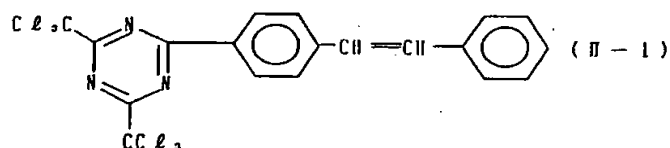
この中で好ましくは (I-12)、(I-13)、
(I-16)、(I-17)、(I-21)、
(I-38)、(I-39)、(I-40)、
(I-41)、(I-42) の化合物である。

で表わされる 2, 4, 6-置換-1, 3, 5-トリアジン化合物としては若林ら著「ブリティン・オブ・ザ・ケミカル・ソサエティー・オブ・ジャパン (Bulletin of Chemical Society of Japan) 42、2924 (1969) 記載の化合物、たとえば、2-フェニル-4, 6-ビス (トリクロロメチル) -S-トリアジン、2-(p-アセチルフェニル)-4, 6-ビス (トリクロロメチル) -S-トリアジン、2-(p-クロロフェニル)-4, 6-ビス (トリクロロメチル) -S-トリアジン、2-(p-トリル)-4, 6-ビス (トリクロロメチル) -S-トリアジン、2-(p-メトキシフェニル)-4, 6-ビス (トリクロロ

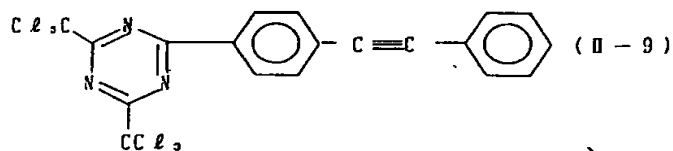
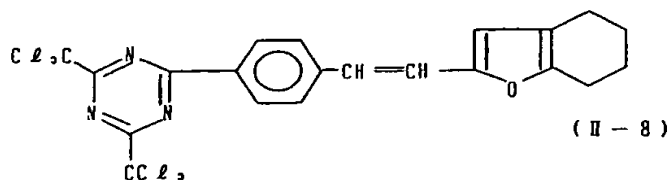
特開昭63-258903 (16)

メチル) - S - トリアジン、2 - (2', 4' - ジクロルフェニル) - 4, 6 - ビス (トリクロルメチル) - S - トリアジン、2, 4, 6 - トリス (トリクロルメチル) - S - トリアジン、2 - メチル - 4, 6 - ビス (トリクロルメチル) - S - トリアジン、2 - n - ノニル - 4, 6 - ビス (トリクロルメチル) - S - トリアジン、2 - (α, α, β - トリクロルエチル) - 4, 6 - ビス (トリクロルメチル) - S - トリアジン等が挙げられる。その他、英国特許1388492号明細書記載の化合物、たとえば、2 - スチリル - 4, 6 - ビス (トリクロルメチル) - S - トリアジン、2 - (p - メチルスチリル) - 4, 6 - ビス (トリクロルメチル) - S - トリアジン、2 - (p - メトキシスチリル) - 4, 6 - ビス (トリクロルメチル) - S - トリアジン、2 - (p - メトキシスチリル) - 4 - アミノ - 6 - トリクロルメチル - S - トリアジン等、特開昭53-133428号公報記載の化合物、たとえば、2 - (4 - メトキシ - ナフト - 1 - イル) - 4, 6 - ビス - トリク

ロルメチル - S - トリアジン、2 - (4 - エトキシ - ナフト - 1 - イル) - 4, 6 - ビス - トリクロルメチル - S - トリアジン、2 - [4 - (2 - エトキシエチル) ナフト - 1 - イル] - 4, 6 - ビス - トリクロルメチル - S - トリアジン、2 - (4, 7 - ジメトキシ - ナフト - 1 - イル) - 4, 6 - ビス (トリクロルメチル) - S - トリアジン、2 - (アセナフト - 5 - イル) - 4, 6 - ビス - トリクロルメチル - S - トリアジン等、独国特許3337024号明細書記載の化合物、たとえば



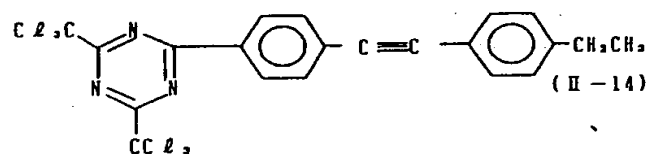
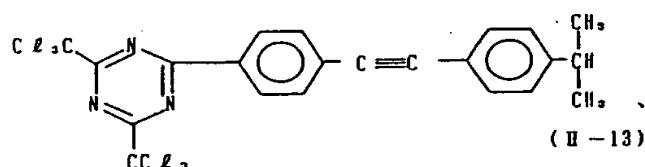
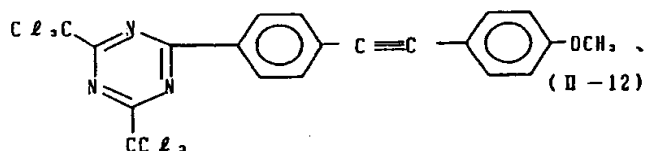
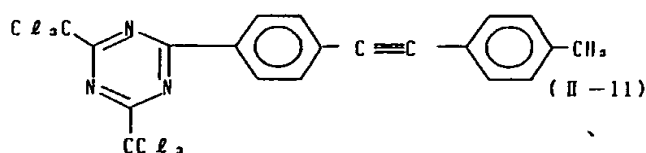
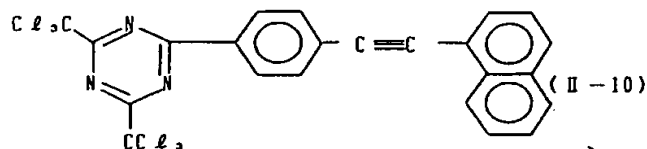
等やその他



等を挙げることができる。

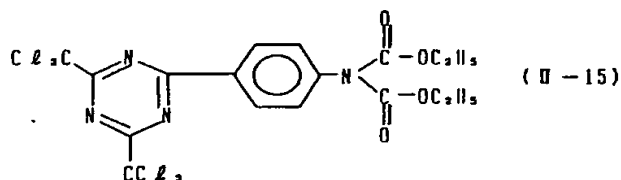
また、エフ、シー、スカエファー (P. C. Schaefer) 等によるジャーナル、オーガニック、ケミストリー (J. Org. Chem.) ; 29、1527 (1964) 記載の化合物、たとえば2-メチル-4, 6-ビス (トリブロムメチル) -S-トリアジン、2, 4, 6-トリス (トリブロムメチル) -S-トリアジン、2, 4, 6-トリス (ジブロムメチル) -S-トリアジン、2-アミノ-4-メチル-6-トリブロムメチル-S-トリアジン、2-メトキシ-4-メチル-6-トリクロルメチル-S-トリアジン等を挙げることができる。

さらに特願昭60-198868号明細書記載の化合物、たとえば



等を挙げることができる。

また特願昭61-186238、特願昭61-227489号明細書記載の化合物、たとえば



である。

この中で、2-フェニル-4, 6-ビス (トリクロルメチル) -S-トリアジン、2- (P-アセチルフェニル) -4, 6-ビス (トリクロルメチル) -S-トリアジン、2- (P-クロルフェニル) -4, 6-ビス (トリクロルメチル) -S-トリアジン、2- (P-メトキシフェニル) -4, 6-ビス (トリクロルメチル) -S-トリアジン、2, 4, 6-トリス (トリクロルメチル) -S-トリアジンが好ましい。

本発明に使用される「有機過酸化物」としては分子中に酸素-酸素結合を1個以上有する有機化合物のほとんど全てが含まれるが、その例としては、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノンパーオキシド、メチルシクロヘキサノンパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシド、1, 1-ビス(ターシャリブチルパーオキシ) - 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(ターシャリブチルパーオキシ) シクロヘキサン、n-ブチル-4, 4-ビス(ターシャリブチルパーオキシ) パレート、2, 2-ビス(ターシャリブチルパーオキシ) ブタン、ターシャリブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、パラメンタンヒドロパーオキシド、2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジヒドロパーオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシド、ジターシャリブチルパ

ーオキシド、ターシャリブチルクミルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ビス(ターシャリブチルパーオキシイソプロピル) ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ターシャリブチルパーオキシ) ヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ターシャリブチルパーオキシ) ヘキシ-3, アセチルパーオキシド、イソブチルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、デカノイルパーオキシド、ウラロイルパーオキシド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、過酸化こはく酸、過酸化ベンゾイル、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、メタートルオイルパーオキシド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジメトキシイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル) パーオキシジカーボネート、ターシャリブチルパーオキシアセテート、ターシャリブチルパーオキシビ

パレート、ターシャリブチルパーオキシネオデカノエート、ターシャリブチルパーオキシオクタノエート、ターシャリブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、ターシャリブチルパーオキシラウレート、ターシャリブチルパーオキシベンゾエート、ジターシャリブチルジパーオキシイソフタレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルパーオキシ) ヘキサン、ターシャリブチル過酸化マレイン酸、ターシャリブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、3, 3', 4, 4'-テトラ- (t-ブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ- (t-アミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ- (t-ヘキシルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ- (t-オクチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ- (クミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ- (p-イソプロピルクミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ- (p-イソプロピルクミ

ルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、カルボニルジ- (t-ブチルパーオキシ二水素二フタレート)、カルボニルジ- (t-ヘキシルパーオキシ二水素二フタレート) 等がある。

これらの中で、3, 3', 4, 4'-テトラ- (t-ブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ- (t-アミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ- (t-ヘキシルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ- (t-オクチルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ- (クミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ- (p-イソプロピルクミルパーオキシカルボニル) ベンゾフェノン、ジ-t-ブチルジパーオキシイソフタレート等の過酸化エステル系が好ましい。

次に一般式(Ⅲ)で表わされる化合物において、R^{*}は未置換または置換された炭素数6~24の芳香族化合物、または炭素数3~30の置換環芳

香族化合物の π -アレーンを表わし、 R^3 は未置換または置換された炭素数6~24の芳香族基炭素数3~30の複素環芳香族基または炭素数1~10のアルキル基、シクロアルキル基または置換アルキルである有機脂肪族基の π -アレーンまたは π -アレーンの陰イオンを表わし、単核、結合多核または非結合多核であっても良い。

また、一般式(Ⅲ)で表わされる化合物として特開昭61-120827号明細書に記載されている金属アレーン化合物をあげることができる。

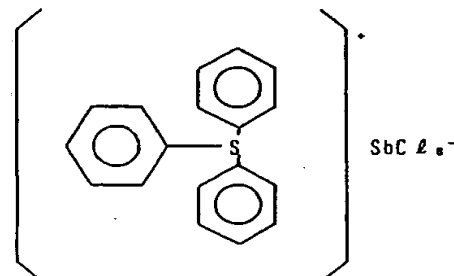
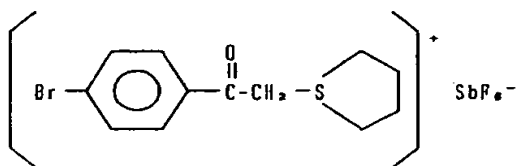
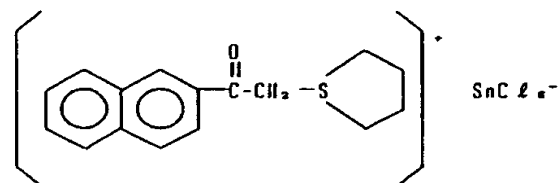
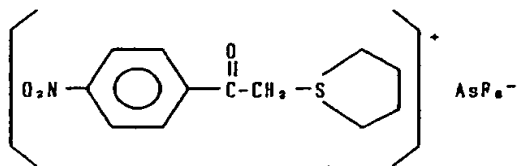
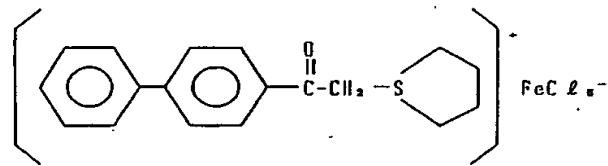
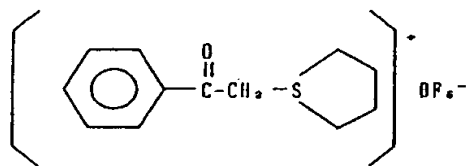
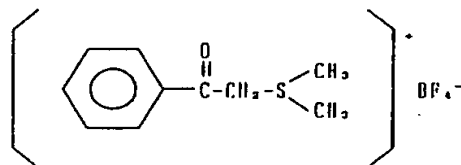
ここに、金属アレーン化合物とは、芳香族または不飽和化合物の π 電子と金属とが π 結合した化合物であり、一般に“ π 結合有機金属化合物”という。この種の有機金属化合物のうちで安定なものの大部分は、芳香族または不飽和化合物の π 電子数と金属またはイオンの電子数の和が希ガスの原子番号に等しくなっている。

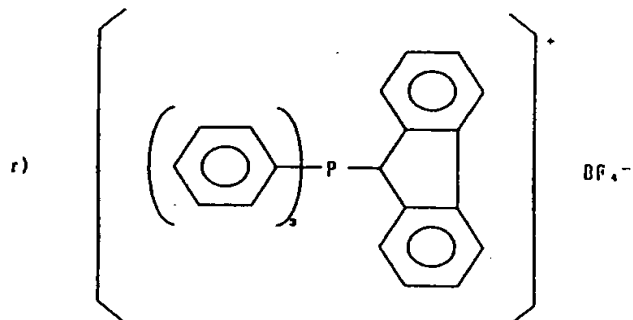
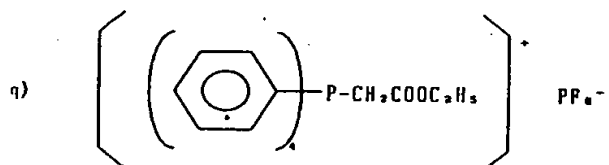
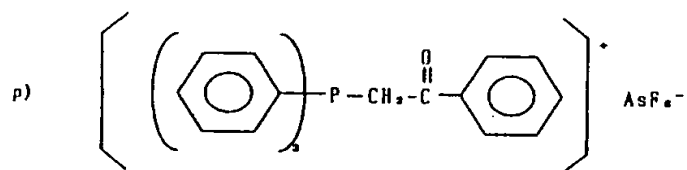
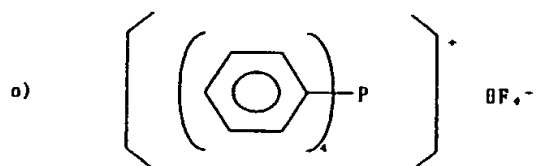
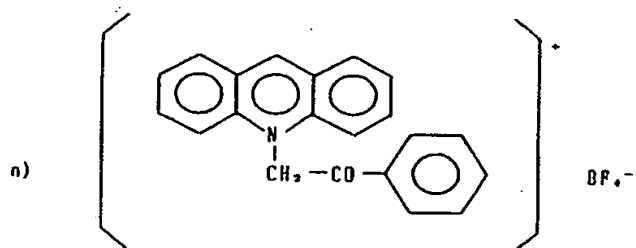
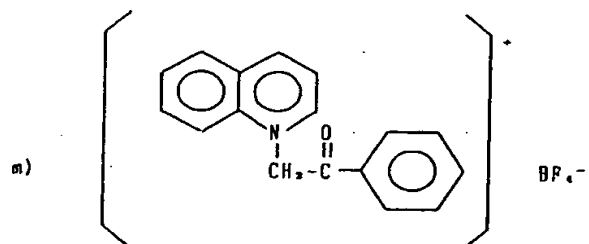
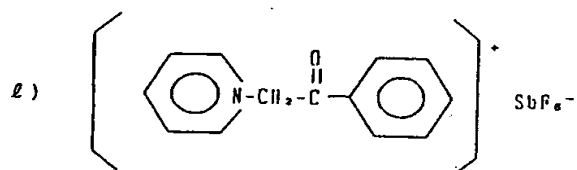
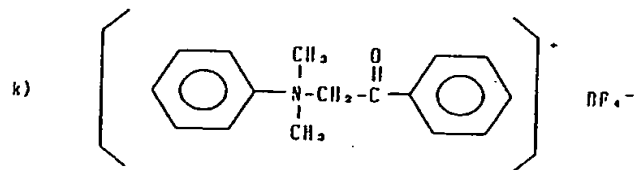
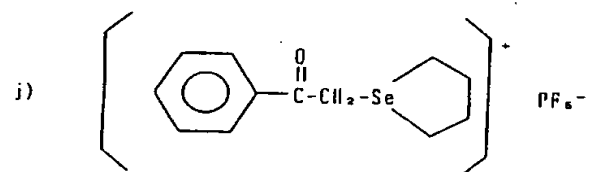
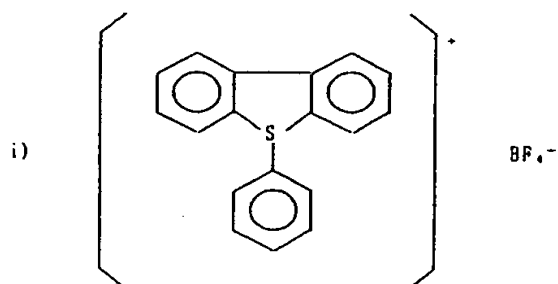
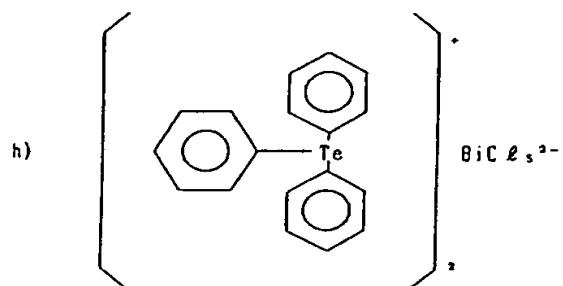
具体的には(η^6 -2-メチルナフタレン)(η^5 -シクロペンタジエニル)鉄(Ⅱ)の PF_6 塩、(η^6 -クメン)(η^5 -シクロペンタジエ

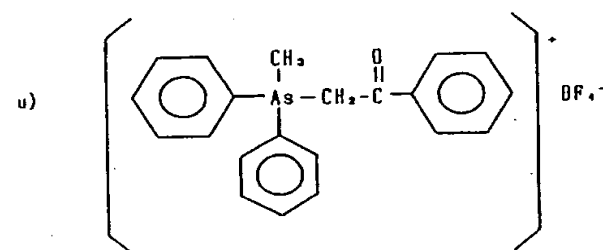
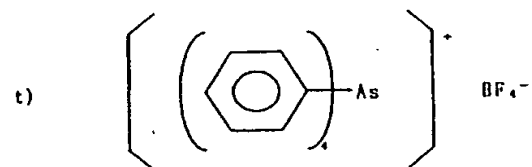
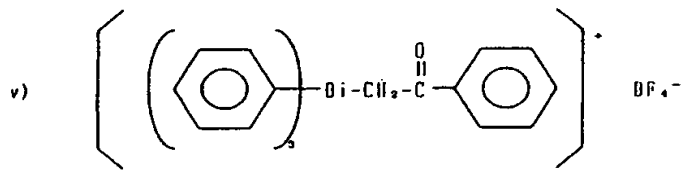
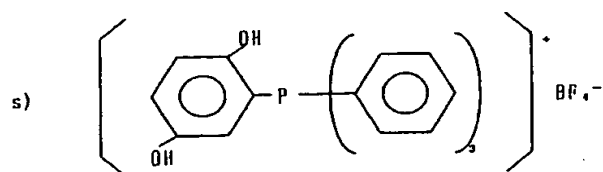
ニル)鉄(Ⅱ)の PF_6 塩、(η^6 -イソプロピルベンゼン)(η^5 -シクロペンタジエニル)鉄(Ⅱ)の PF_6 塩、(η^6 -トルエン)(η^5 -インデンニル)鉄(Ⅱ)の PF_6 塩、(η^6 -トルエン)(η^5 -シクロペンタジエニル)鉄(Ⅱ)の PF_6 塩、(η^6 -ナフタレン)(η^5 -シクロペンタジエニル)鉄(Ⅱ)の AsF_6 塩、(η^6 -ベンゼン)(η^5 -シクロペンタジエニル)コバルト(Ⅱ)の BF_4 塩をあげることができる。

また、芳香族オニウム塩として特公昭52-14278号、特公昭52-14279号明細書に示されている化合物をあげることができる。

具体的には

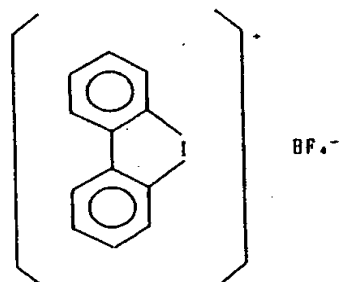
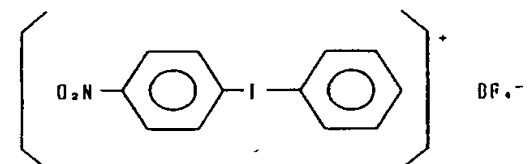
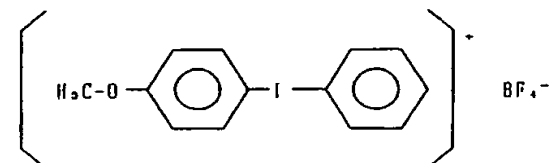






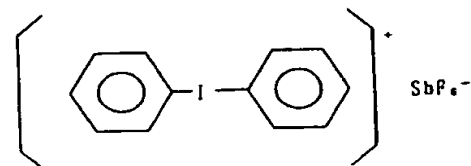
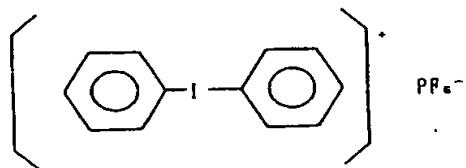
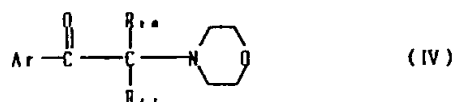
などをあげることができる。

さらに、芳香族ハロニウム塩として特公昭52-14277号明細書に示される化合物をあげることができる。具体的には



をあげることができる。これらの中で好ましくは、 BF_4^- 塩、又は PF_6^- 塩の化合物さらに好ましくは金属アレーンの PF_6^- 塩である。

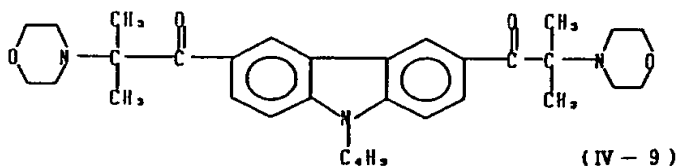
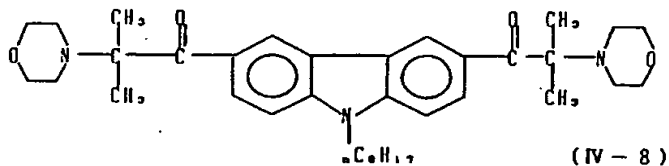
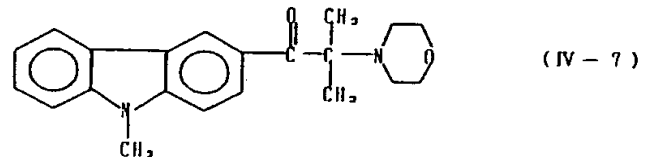
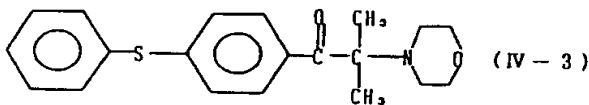
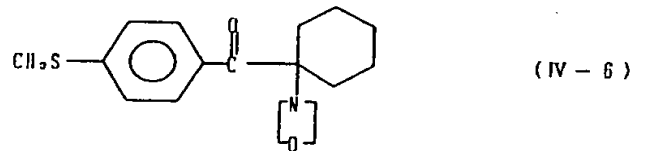
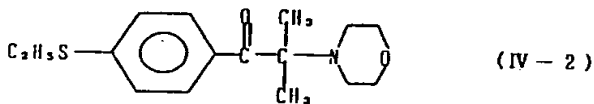
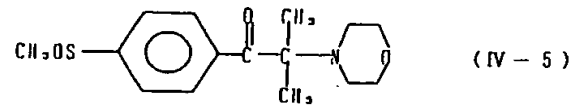
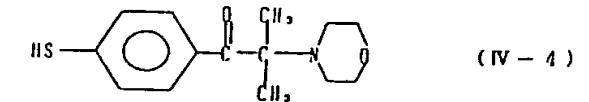
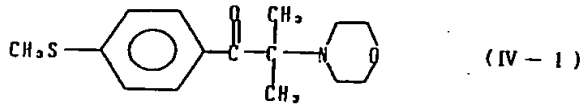
次に本発明で用いられる一般式 (IV)



で表わされる化合物において R_{10} 、 R_{11} のアルキル基としてはメチル、エチル、プロピル等の炭素数1~20個のものがあげられる。また、 R_{10} と R_{11} が結合して形成するアルキレン基としては、テトラメチレン、ペンタメチレン等があげられる。Arにおける $\text{R}_{12} \sim \text{R}_{14}$ のアルキル基としては炭素数1~4個のものがあげられる。また、アルケニル基としては炭素数3~12のものがあげられる。さらに、 $\text{R}_{12} \sim \text{R}_{14}$ のアリール基としてはフェニル基があげられる。さらにアルコキシ基としては炭素数1~4のものがあげられる。 R_{10} のアシル

基としてはアセチル、プロピオニル、アクリロイル等があげられる。

このような一般式 (IV) の具体例としては、



量は、光重合可能なエチレン性不飽和化合物と必要に応じて添加される線状有機高分子重合体との合計に対して0.01%から60%の範囲で使用するのが好ましい。より好ましくは、1%から30%で良好な結果を得る。

また、本発明の光重合性組成物では、必要により種々の有機アミン化合物を併用することができる。更に光重合開始能を増大せしめることができる。これらの有機アミン化合物としては、例えば、トリエタノールアミン、ジメチルアミン、ジエタノールアニリン、p-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、ミヒラズケトン等があげられる。有機アミン化合物の添加量は、全光重合開始剤量の50%~200%程度が好ましい。

更に本発明で用いる光重合開始剤に必要に応じてN-フェニルグリシン、2-メルカプトベンゾチアゾール、N,N-ジアルキル安息香酸アルキルエステル等の水素供与性化合物を加えることによって更に光重合開始能力を高めることができる。

本発明に使用することのできる「線状有機高分

などがあげられる。

この中で好ましくは (IV-1)、(IV-2)、(IV-8)、(IV-9) の化合物である。

本発明の組成物中のこれらの光重合開始剤系の含有濃度は通常わずかなものである。また、不適当に多い場合には有効光線の遮断等好ましくない結果を生じる。本発明における光重合開始剤系の

子重合体」としては、当然光重合可能なエチレン性不飽和化合物と相溶性を有している線状有機高分子重合体である限り、どれを使用しても構わない。望ましくは水現像或は弱アルカリ水現像を可能とする水あるいは弱アルカリ水可溶性又は膨潤性である線状有機高分子重合体を選択すべきである。線状有機高分子重合体は、該組成物の皮膜形成剤としてだけでなく、水、弱アルカリ水或は有機溶剤現像剤としての用途に応じて使用される。例えば、水可溶性有機高分子重合体を用いると水現像が可能になる。この様な線上有機高分子重合体としては、側鎖にカルボン酸を有する付加重合体、例えば特開昭 59-44615号、特公昭 54-34327号、特公昭 58-12577号、特公昭 54-25957号、特開昭 54-92723号、特開昭 59-53836号、特開昭 59-71048号各広報に記載されている。すなわち、メタクリル酸共重合体、アクリル酸共重合体、イタコン酸共重合体、クロトン酸共重合体、マレイン酸共重合体、部分エステル化マレイ

ン酸共重合体等がある。また同様に側鎖にカルボン酸を有する酸性セルロース誘導体がある。この外に水酸基を有する付加重合体に環状酸無水物を付加させたものなどが有用である。特にこれらの中で〔ベンジル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸/必要に応じてその他の付加重合性ビニルモノマー〕共重合体及び〔アリル(メタ)アクリレート/(メタ)アクリル酸/必要に応じてその他の付加重合性ビニルモノマー〕共重合体が好適である。この他に水溶性線状有機高分子として、ポリビニルピロリドンやポリエチレンオキサイド等が有用である。また硬化皮膜の強度を上げるためにアルコール可溶性ナイロンや2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンとエピクロロヒドリンのポリエーテル等も有用である。これらの線状有機高分子重合体は全組成中に任意な量を混和させることができる。しかし90重量%を超える場合は形成される画像強度等の点で好ましい結果を与えない。好ましくは30~85%である。また光重合可能なエチレン性不飽和化合

物と線状有機高分子重合体は、重量比で0.5/9.5~5/5の範囲とするのが好ましい。より好ましい範囲は1/9~4/6範囲である。

また、本発明においては以上の基本成分の他に感光性組成物の製造中あるいは保存中において重合可能なエチレン性不飽和化合物の不要な熱重合を阻止するために少量の熱重合防止剤を添加することが望ましい。適当な熱重合防止剤としてはハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、tert-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2-ソルカプトベンゾイミダゾール、N-ニトロソフェニルヒドロキシアミン第一セリウム塩等があげられる。熱重合防止剤の添加量は、全組成量の重量に対して約0.01%~約5%が好ましい。また必要に応じて、酸素による重合阻害を防止するために高級脂肪酸誘導体等を添加して表面に浮かせてもよい。高級脂肪酸

誘導体の添加量は、全組成量の約0.5%~約10%が好ましい。さらに、感光層の着色を目的として染料もしくは顔料を添加してもよい。染料および顔料の添加量は全組成量の約0.5%~約5%が好ましい。加えて、硬化皮膜の物性を改良するために無機充填剤や、その他の公知の添加剤を加えてもよい。

本発明の光重合性組成物は、塗布する際には種々の有機溶剤に溶かして使用に供される。ここで使用する溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、酢酸エチル、エチレンジクロライド、テトラヒドロフラン、トルエン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、アセチルアセトン、シクロヘキサノン、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、エチレング

リコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、3-メトキシプロパノール、メトキシメトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピルアセテート、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、γ-ブチロラクトンなどがある。これらの溶媒は、単独あるいは混合して使用することができる。そして、塗布溶液中の固形分の濃度は、2～50重量%が適当である。

その被覆量は乾燥後の重量で約0.1 g/m²～約1.0 g/m²の範囲が適当である。より好ましくは0.5～5 g/m²である。

上記支持体としては、寸度的に安定な板状物が用いられる。該寸度的に安定な板状物としては、

化ジルコニウム酸カリウム、燐酸塩等の水溶液への浸漬処理、あるいは陽極酸化処理などの表面処理がなされていることが好ましい。

さらに、砂目立てしたのちに珪酸ナトリウム水溶液に浸漬処理されたアルミニウム板が好ましく使用できる。特公昭47-5125号広報に記載されているようにアルミニウム板を陽極酸化処理したのちに、アルカリ金属珪酸塩の水溶液に浸漬処理したものが好適に使用される。上記陽極酸化処理は、例えば、燐酸、クロム酸、硫酸、硝酸等の無機酸、若しくは砒酸、スルファミン酸等の有機酸またはこれらの塩の水溶液又は非水溶液の単独又は二種以上を組み合わせた電解液中でアルミニウム板を陽極として電流を流すことにより実施される。

また、米国特許第3,658,662号広報に記載されているようなシリケート電着も有効である。

更に、特公昭46-27481号広報、特開昭52-58602号広報、特開昭52-30503号広報に開示されているような電解グレインを施

紙、プラスチック（例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンなど）がラミネートされた紙、また、例えばアルミニウム（アルミニウム合金も含む。）、亜鉛、銅などのような金属の板、さらに、例えば二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタールなどのようなプラスチックのフィルム、上記の如き金属がラミネートもしくは蒸着された紙もしくはプラスチックフィルムなどがあげられる。これらの支持体のうち、アルミニウム板は寸度的に著しく安定であり、しかも安価であるので特に好ましい。更に、特公昭48-

18327号広報に記載されているようなポリエチレンテレフタレートフィルム上にアルミニウムシートが結合された複合体シートも好ましい。

また金属、特にアルミニウムの表面を有する支持体の場合には、砂目立て処理、珪酸ソーダ、弗

した支持体と、上記陽極酸化処理及び珪酸ソーダ処理を組合せた表面処理も有用である。

また、特開昭56-28893号広報に開示されているような機械的粗面化、化学エッチ、電解グレイン、陽極酸化処理さらに珪酸ソーダ処理を順に行ったものも好適である。

更に、これらの処理を行った後に、水溶性の樹脂、たとえばポリビニルフォスホン酸、スルホン酸基を側鎖に有する重合体および共重合体、ポリアクリル酸、水溶性金属塩（例えば亜鉛）もしくは、黄色染料、アミン塩等を下塗りしたものも好適である。

これらの親水化処理は、支持体の表面を親水性とするために施される以外に、その上に設けられる光重合性組成物の有害な反応を防ぐため、かつ感光層の密着性の向上等のために施されるものである。

支持体上に設けられた光重合性組成物の層の上には、空気中の酸素による重合禁止作用を防止するため、例えばポリビニルアルコール、酸性セル

ロース類などのような酸素遮断性に優れたポリマーよりなる保護層を設けてもよい。この様な保護層の塗布方法については、例えば米国特許第3,458,311号、特公昭55-49729号広報に詳しく記載されている。

また本発明の光重合性組成物は通常の光重合反応に使用できる。さらに、印刷版、プリント基板等作成の際のフォトレジスト等多方面に適用することが可能である。特に本発明の光重合性組成物の特徴である高感度性と可視光領域までの幅広い分光感度特性により、 Ar^+ レーザー等の可視光レーザー用の感光材料に適用すると良好な効果が得られる。

本発明の光重合性組成物を用いた印刷版を露光し、現像液で感光層の未露光部を除去し、画像を得る。これらの光重合性組成物を平版印刷版として使用する際の好ましい現像液としては、特公昭57-7427号広報に記載されているような現像液があげられ、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸

化リチウム、第三リン酸ナトリウム、第二リン酸ナトリウム、第三リン酸アンモニウム、第二リン酸アンモニウム、メタケイ酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、アンモニア水などのような無機アルカリ剤やモノエタノールアミン又はジエタノールアミンなどのような有機アルカリ剤の水溶液が適当である。該アルカリ溶液の濃度が0.1~10重量%、好ましくは0.5~5重量%になるように添加される。

また、該アルカリ性水溶液には、必要に応じ界面活性剤やベンジルアルコール、2-フェノキシエタノール、2-ブトキシエタノールのような有機溶媒を少量含むことができる。例えば、米国特許第3,375,171号および同第3,615,480号公報に記載されているものを挙げることができる。

更に、特開昭50-26601号、同58-54341号、特公昭56-39464号、同56-42860号の各公報に記載されている現像液も優れている。

(発明の効果)

本発明の光重合性組成物は紫外光から可視光の幅広い領域の活性光線に対して高感度を有する。したがって光源としては超高压、高压、中圧、低圧の各水銀灯、ケミカルランプ、カーボンアーク灯、キセノン灯、メタルハライド灯、可視及び紫外の各種レーザーランプ、蛍光灯、タングステン灯、及び太陽光等が使用できる。

以下実施例をもって本発明を説明するが本発明はこれに限定されるものではない。

実施例1~11

厚さ0.30mmのアルミニウム板をナイロンブラシと400メッシュのバミストンの水懸濁液とを用いその表面を砂目立てした後、よく水で洗浄した。10%水酸化ナトリウムに70℃で60秒間浸漬してエッチングした後、流水で水洗後20%硝酸で中和洗浄し、次いで水洗した。これを $V_A = 12.7V$ の条件下で正弦波の交番波形電流を用いて1%硝酸水溶液中で160クローン/ dm^2 の陽極時電気量で電解粗面化処理を行った。その表

面粗さを測定したところ、0.6 μ (Ra表示)であった。ひきつづいて30%の硫酸水溶液中に浸漬し55℃で2分間デスマットした後、20%硫酸水溶液中、電流密度2A/ dm^2 において厚さが2.7g/ m^2 になるように2分間陽極酸化処理した。

このように処理されたアルミニウム板上に、下記組成の感光度を乾燥塗布重量が1.5g/ m^2 となるように塗布し、80℃2分間乾燥させ感光層を形成させた。

トリメチロールプロパントリ(アクリロイルオキシプロピル)エーテル	2.0g
アリルメタアクリレート	
／メタクリル酸共重合体	
(共重合モル比80/20)	2.0g
開始剤	X g
銅フタロシアニン顔料	0.2g
フッ素系ノニオン界面活性剤	0.03g
(3M社製、フルオラッドFC-430(商品名))	
メチルエチルケトン	2.0g

プロピレングリコールモノ

メチルエーテルアセテート 20g

この感光性層上にポリビニルアルコール（ケン化度86.5～89モル%、重合度1000）の3重量%の水溶液を乾燥塗布重量が2g/m²となるように塗布し、100℃/2分間乾燥させた。

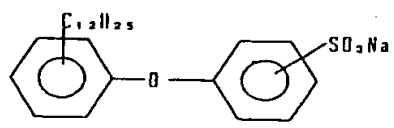
可視光での感光性試験は、可視光（波長＝488nm）、及びAr⁺レーザー光（波長＝488nm）の各単色光を用いた。可視光の488nmの単色光はタングステンランプを光源としKenko optical filter BP49を通して得た。感度測定には富士PSSステップガイド（富士写真フィルム株式会社製、初段の透過光学濃度が0.05で順次0.15増えていき15段まであるステップタブレット）を使用して行った。感材膜面部での照度が25LUXで120秒露光した時のPSSステップガイドのクリアー段数で示した。

レーザー光はAr⁺レーザー（レクセル製モデル95-3）の波長488nmのシングルラインをビーム径100μmで使用しAr⁺レーザーの強度を変

え、スキャンした（NDフィルター使用）。現像後に得られた線巾を測定し100μmの線巾が再現された時のAr⁺レーザーの強度を感度とした。

現像には、下記の現像液に25℃、1分間浸漬して行った。

1Kケイ酸カリウム 30g
水酸化カリウム 15g



水 1000g

光重合開始剤の組み合わせを変えた時の感度の結果を表1～3に示す。

表 1

	開 始 剤	感 度	
		BPフィルター光でのクリアー段数 (段)	Ar ⁺ レーザー光での感度 (mJ/cm ²)
実施例1	2, 4, 6-トリリス (トリクロルメチル) S-トリアジン 0.1g	5.5	3.5
	異体例 (1-12) の化合物 (p ⁺ -2-メチルナフタレン) (p ⁺ -2-クロロベンジエニル) 塩 (II) PPF ₆ 塩 0.1g		
	異体例 (1-13) の化合物 (p ⁺ -2-メチルナフタレン) (p ⁺ -2-クロロベンジエニル) 塩 (II) PPF ₆ 塩 0.1g		
実施例2	2- (p-アセチルフェニル) -4, 6-ビス (トリクロルメチル) S-トリアジン 0.1g	5.2	3.9
	異体例 (1-13) の化合物 (p ⁺ -2-メチルナフタレン) (p ⁺ -2-クロロベンジエニル) 塩 (II) PPF ₆ 塩 0.1g		
	異体例 (1-13) の化合物 (p ⁺ -2-メチルナフタレン) (p ⁺ -2-クロロベンジエニル) 塩 (II) PPF ₆ 塩 0.1g		
実施例3	2- (p-クロルフェニル) -4, 6-ビス (トリクロルメチル) S-トリアジン 0.1g	6.8	2.3
	異体例 (1-40) の化合物 ジフェニルエーテル-4, 6-ビス (トリクロルメチル) S-トリアジン 0.1g		
	異体例 (1-16) の化合物 (p ⁺ -2-メチルナフタレン) (p ⁺ -2-クロロベンジエニル) 塩 (II) PPF ₆ 塩 0.1g		
実施例4	2- (p-メチルフェニル) -4, 6-ビス (トリクロルメチル) S-トリアジン 0.1g	5.2	3.9
	異体例 (1-16) の化合物 (p ⁺ -2-メチルナフタレン) (p ⁺ -2-クロロベンジエニル) 塩 (II) PPF ₆ 塩 0.1g		
	異体例 (1-16) の化合物 (p ⁺ -2-メチルナフタレン) (p ⁺ -2-クロロベンジエニル) 塩 (II) PPF ₆ 塩 0.1g		
比較例1	2, 4, 6-トリリス (トリクロルメチル) S-トリアジン 0.1g	測定できず	600以上
比較例2	2- (p-アセチルフェニル) -4, 6-ビス (トリクロルメチル) S-トリアジン 0.1g	"	"
比較例3	2- (p-クロルフェニル) -4, 6-ビス (トリクロルメチル) S-トリアジン 0.1g	"	"
比較例4	2- (p-メチルフェニル) -4, 6-ビス (トリクロルメチル) S-トリアジン 0.1g	"	"
比較例5	異体例 (1-12) の化合物 0.1g	"	"
比較例6	異体例 (1-14) の化合物 0.1g	"	"
比較例7	異体例 (1-40) の化合物 0.1g	"	"
比較例8	異体例 (1-16) の化合物 0.1g	"	"
比較例9	(p ⁺ -2-メチルナフタレン) (p ⁺ -2-クロロベンジエニル) 塩 (II) PPF ₆ 塩 0.1g	"	"
比較例10	(p ⁺ -2-メチルナフタレン) (p ⁺ -2-クロロベンジエニル) 塩 (II) PPF ₆ 塩 0.1g	"	"

表 1 (つづき)

	開 始 剤	感 度	
		BPフィルター光での クリアー段数 (段)	A ₁ - ゴー光で の感 度 (mJ/cm ²)
比較例11	ジフェニルエーテル-4,6-ビス(トリクロルメチル)PF ₆ 塩 0.1g	"	"
比較例12	2,4,6-トリリス(トリクロルメチル)S-トリアジン 0.1g	"	"
	具体例 (I-12) の化合物 0.1g	3.5	7.1
比較例13	2-(p-アセチルフェニル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン 0.1g	3.2	7.9
	具体例 (I-13) の化合物 0.1g	"	"
比較例14	2-(p-クロルフェニル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)S-トリアジン 0.1g	5.0	4.2
	具体例 (I-40) の化合物 0.1g	"	"
比較例15	2-(p-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)S-トリアジン 0.1g	3.0	8.3
	具体例 (I-16) の化合物 0.1g	"	"
比較例16	2,4,6-トリリス(トリクロルメチル)S-トリアジン 0.1g	面数で必ず	600以上
	(7 ⁵ -2-メチルナフタレン) (7 ⁵ -シクロペンタジエニル) 鉄 (II) PF ₆ 塩 0.1g	"	"
比較例17	2-(p-アセチルフェニル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン 0.1g	"	"
	(7 ⁵ -イソプロピルベンゼン) (7 ⁵ -シクロペンタジエニル) 鉄 (II) PF ₆ 塩 0.1g	"	"
比較例18	2-(p-クロルフェニル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)-S-トリアジン 0.1g	"	"
	ジフェニルエーテル-4,6-ビス(トリクロルメチル)PF ₆ 塩 0.1g	"	"
比較例19	2-(p-メトキシフェニル)-4,6-ビス(トリクロルメチル)S-トリアジン 0.1g	"	"
	(7 ⁵ -イソプロピルベンゼン) (7 ⁵ -シクロペンタジエニル) 鉄 (II) PF ₆ 塩 0.1g	"	"
比較例20	具体例 (I-12) の化合物 0.1g	1.0	17.0
	(7 ⁵ -2-メチルナフタレン) (7 ⁵ -シクロペンタジエニル) 鉄 (II) PF ₆ 塩 0.1g	"	"
比較例21	具体例 (I-13) の化合物 0.1g	0.8	18.2
	(7 ⁵ -イソプロピルベンゼン) (7 ⁵ -シクロペンタジエニル) 鉄 (II) PF ₆ 塩 0.1g	"	"
比較例22	具体例 (I-40) の化合物 0.1g	1.0	17.0
	ジフェニルエーテル-4,6-ビス(トリクロルメチル)PF ₆ 塩 0.1g	"	"

表 1 (つづき)

	開 始 剤	感 度	
		BPフィルター光での クリアー段数 (段)	A ₁ - ゴー光で の感 度 (mJ/cm ²)
比較例23	具体例 (I-16) の化合物 0.1g	0.8	18.2
	(7 ⁵ -イソプロピルベンゼン) (7 ⁵ -シクロペンタジエニル) 鉄 (II) PF ₆ 塩 0.1g	"	"

表 2

	開 始 剤	感 度	
		BPフィルター光での クリアー段数 (段)	λ_e - ザー光で の感 度 (mJ/cm ²)
実施例5	BTB 具体例 (1-12) の化合物 (η^6 -2-メチルナフタレン) (η^5 - シクロペンタジエニル) 鉄 (II) PF ₆ 塩 0.2g 0.1g 0.1g	9.5	0.89
実施例6	BTB 具体例 (1-13) の化合物 (η^6 -2-メチルナフタレン) (η^5 - シクロペンタジエニル) 鉄 (II) PF ₆ 塩 0.2g 0.1g 0.1g	10.5	0.63
実施例7	BTB 具体例 (1-40) の化合物 (η^6 -イソプロピルベンゼン) (η^5 - シクロペンタジエニル) 鉄 (II) PF ₆ 塩 0.2g 0.1g 0.1g	10.0	0.75
実施例8	PBIF 具体例 (1-41) の化合物 (η^6 -2-メチルナフタレン) (η^5 - シクロペンタジエニル) 鉄 (II) PF ₆ 塩 0.2g 0.1g 0.1g	9.0	1.06
比較例24	BTB	画像できず	600以上
比較例25	PBIF	"	"
比較例26	具体例 (1-12) の化合物	"	"
比較例27	具体例 (1-13) の化合物	"	"
比較例28	具体例 (1-40) の化合物	"	"
比較例29	具体例 (1-41) の化合物	"	"
比較例30	(η^6 -イソプロピルベンゼン) (η^5 - シクロペンタジエニル) 鉄 (II) PF ₆ 塩 0.1g	"	"
比較例31	(η^6 -2-メチルナフタレン) (η^5 - シクロペンタジエニル) 鉄 (II) PF ₆ 塩 0.1g	"	"
比較例32	BTB	7.5	1.78
	具体例 (1-12) の化合物 0.2g 0.1g		
比較例33	BTB	8.5	1.26
	具体例 (1-13) の化合物 0.2g 0.1g		
比較例34	BTB	8.2	1.40
	具体例 (1-40) の化合物 0.2g 0.1g		

表 2 (つづき)

	開 始 剤	感 度	
		BPフィルター光での クリアー段数 (段)	λ_e - ザー光で の感 度 (mJ/cm ²)
比較例35	PBIF 具体例 (1-41) の化合物 0.2g 0.1g	7.5	1.78
比較例36	BTB (η^6 -2-メチルナフタレン) (η^5 - シクロペンタジエニル) 鉄 (II) PF ₆ 塩 0.2g 0.1g	画像できず	600以上
比較例37	BTB (η^6 -イソプロピルベンゼン) (η^5 - シクロペンタジエニル) 鉄 (II) PF ₆ 塩 0.2g 0.1g	"	"
比較例38	PBIF (η^6 -2-メチルナフタレン) (η^5 - シクロペンタジエニル) 鉄 (II) PF ₆ 塩 0.2g 0.1g	"	"
比較例39	具体例 (1-12) の化合物 0.1g (η^6 -2-メチルナフタレン) (η^5 - シクロペンタジエニル) 鉄 (II) PF ₆ 塩 0.1g	1.0	17.00
比較例40	具体例 (1-13) の化合物 0.1g (η^6 -2-メチルナフタレン) (η^5 - シクロペンタジエニル) 鉄 (II) PF ₆ 塩 0.1g	0.8	18.2
比較例41	具体例 (1-40) の化合物 0.1g (η^6 -イソプロピルベンゼン) (η^5 - シクロペンタジエニル) 鉄 (II) PF ₆ 塩 0.1g	1.0	17.00
比較例42	具体例 (1-41) の化合物 0.1g (η^6 -2-メチルナフタレン) (η^5 - シクロペンタジエニル) 鉄 (II) PF ₆ 塩 0.1g	0.5	20.2

表 3

	光重合開始剤	感 度	
		BP-49 フィルター光でのクリアー段数	A.T. レーザー光での感度 (eJ/cm ²)
実施例9	2, 4, 6-トリリス (トリクロロメチル) S-トリアジン 0.1g 具体例1-12の化合物 0.1g 具体例IV-1の化合物 0.1g	5.8	3.2
実施例10	2- (P-アセチルフェニル) -4, 6-ビス (トリクロロメチル) -S-トリアジン 0.1g 具体例1-13の化合物 0.1g 具体例IV-1の化合物 0.1g	5.0	4.2
実施例11	2- (P-メトキシフェニル) -4, 6-ビス (トリクロロメチル) -S-トリアジン 0.1g 具体例1-40の化合物 0.1g 具体例IV-8の化合物 0.1g	6.8	2.3
比較例13	2, 4, 6-トリリス (トリクロロメチル) -S-トリアジン	画像できず	600以上
比較例14	2- (P-アセチルフェニル) -4, 6-ビス (トリクロロメチル) -S-トリアジン 0.1g	"	"
比較例15	2- (P-メトキシフェニル) -4, 6-ビス (トリクロロメチル) -S-トリアジン 0.1g	"	"
比較例16	具体例1-12の化合物 0.1g	"	"
比較例17	具体例1-13の化合物 0.1g	"	"
比較例18	具体例1-40の化合物 0.1g	"	"
比較例19	具体例IV-1の化合物 0.1g	"	"
比較例20	具体例IV-8の化合物 0.1g	"	"
比較例21	2, 4, 6-トリリス (トリクロロメチル) -S-トリアジン 0.1g 具体例1-12の化合物 0.1g	3.5	7.1
比較例22	2- (P-アセチルフェニル) -4, 6-ビス (トリクロロメチル) -S-トリアジン 0.1g 具体例1-13の化合物 0.1g	3.2	7.9
比較例23	2- (P-メトキシフェニル) -4, 6-ビス (トリクロロメチル) -S-トリアジン 0.1g 具体例1-40の化合物 0.1g	5.0	4.2
比較例24	2, 4, 6-トリリス (トリクロロメチル) -S-トリアジン 0.1g 具体例IV-1の化合物 0.1g	画像できず	600以上

表 3

	光重合開始剤	感 度	
		BP-49 フィルター光でのクリアー段数	A.T. レーザー光での感度 (eJ/cm ²)
比較例55	2- (P-アセチルフェニル) -4, 6-ビス (トリクロロメチル) -S-トリアジン 0.1g 具体例IV-1の化合物 0.1g	画像できず	600以上
比較例56	2- (P-メトキシフェニル) -4, 6-ビス (トリクロロメチル) -S-トリアジン 0.1g 具体例IV-8の化合物 0.1g	"	"
比較例57	具体例1-12の化合物 0.1g 具体例IV-1の化合物 0.1g	"	"
比較例58	具体例1-13の化合物 0.1g 具体例IV-1の化合物 0.1g	"	"
比較例59	具体例1-40の化合物 0.1g 具体例IV-8の化合物 0.1g	"	"

実施例 12 ~ 18

実施例 1 のアルミニウム基板の作製において 20% 硫酸水溶液中で陽極酸化処理する代りに 5% リン酸水溶液中で電流密度 2 A/dm² において厚さが 0.8 g/m² になるように 2 分間陽極酸化処理した後、3% のケイ酸ナトリウム水溶液で 70℃、10 秒間処理した基板を用いて、次の感光液処方に従った感光板を作製した。

〔感光液処方〕

ペンタエリスリトール	
テトラアクリレート	1.5 g
ベンジルメタアクリレート	
メタアクリル酸共重合体	
(共重合モル比 65/35)	3.0 g
開始剤	X g
銅フタロシアニン顔料	0.2 g
フッ素系ノニオン界面活性剤	0.03 g
(3M社製、フルオラッド FC-430 (商品名))	
メチルエチルケトン	20 g

プロピレングリコール

モノメチルエーテルアセテート 20 g

この感光板の乾燥塗布重量は1.5 g/m²であった。そして実施例1と同様にこの感光板上にポリビニルアルコールからなる酸素遮断層を設け、実施例1と同様に露光し現像は特公昭56-

42860号公報記載の現像液

亜硫酸ナトリウム	3 g
ベンジルアルコール	30 g
トリエタノールアミン	20 g
モノエタノールアミン	5 g
ベレックスNBL (トープテル ナフタレンスルホン酸ナトリウム 花王アトラス製)	30 g
水	1000 g

で25℃、1分間浸漬して未露光部を除去することによって行った。

開始剤系の組み合わせを変えた時の感度の結果を表4～6に示す。

表 4

	開 始 剤	感 度	
		BPフィルター光での クリアー段数 (段)	Ar ⁺ レーザー光で の感度 (mJ/cm ²)
実施例12	2, 4, 6-トリス (トリクロルメチル) -S-トリアジン 0.1 g 具体例 (I-38) の化合物 0.1 g ジフェニルヨードニウムのPF ₆ 塩 0.1 g	5.0	2.8
実施例13	2- (p-アセチルフェニル) -2, 4-ビス (トリクロルメチル) -S-トリアジン 0.1 g 具体例 (I-41) の化合物 0.1 g (η^5 -2-メチルナフタレン) (η^5 - シクロペンタジエニル) 鉄 (II) PF ₆ 塩 0.1 g	6.5	2.5
比較例60	2, 4, 6-トリス (トリクロルメチル) -S-トリアジン 0.1 g 具体例 (I-38) の化合物 0.1 g	4.0	5.9
比較例61	2- (p-アセチルフェニル) -2, 4-ビス (トリクロルメチル) -S-トリアジン 0.1 g 具体例 (I-41) の化合物 0.1 g	3.0	8.5
比較例62	具体例 (I-38) の化合物 0.1 g ジフェニルヨードニウムのPF ₆ 塩 0.1 g	1.0	17.0
比較例63	具体例 (I-41) の化合物 0.1 g (η^5 -2-メチルナフタレン) (η^5 - シクロペンタジエニル) 鉄 (II) PF ₆ 塩 0.1 g	0.5	20.2

表 5

	開 始 剤		感 度	
			BPフィルター光での クリアー段数 (段)	Ar ⁺ レーザー光で の感度 (mJ/cm ²)
実施例14	BTTB	0.2 g	10.0	0.75
	具体例 (I-16) の化合物	0.1 g		
	(η^6 -イソプロピルベンゼン) (η^5 - シクロペンタジエニル) 鉄 (II) PF ₆ 塩	0.1 g		
実施例15	BTTB	0.2 g	9.5	0.89
	具体例 (I-39) の化合物	0.1 g		
	(η^6 -2-メチルナフタレン) (η^5 - シクロペンタジエニル) 鉄 (II) PF ₆ 塩	0.1 g		
比較例64	BTTB	0.2 g	画像できず	600以上
比較例65	具体例 (I-16) の化合物	0.1 g		
比較例66	具体例 (I-39) の化合物	0.1 g		
比較例67	(η^6 -イソプロピルベンゼン) (η^5 - シクロペンタジエニル) 鉄 (II) PF ₆ 塩	0.1 g		
比較例68	(η^6 -2-メチルナフタレン) (η^5 - シクロペンタジエニル) 鉄 (II) PF ₆ 塩	0.1 g		
比較例69	BTTB	0.2 g	8.0	1.50
	具体例 (I-16) の化合物	0.1 g		
比較例70	BTTB	0.2 g	7.5	1.76
	具体例 (I-39) の化合物	0.1 g		
比較例71	具体例 (I-16) の化合物	0.1 g	1.0	17.0
	(η^6 -イソプロピルベンゼン) (η^5 - シクロペンタジエニル) 鉄 (II) PF ₆ 塩	0.1 g		
比較例72	具体例 (I-39) の化合物	0.1 g	0.8	18.2
	(η^6 -2-メチルナフタレン) (η^5 - シクロペンタジエニル) 鉄 (II) PF ₆ 塩	0.1 g		

表 6

	光 重 合 開 始 剤	感 度	
		BP-49フィルター光 でのクリアー段数 (段)	Ar ⁺ レーザー 光での感度 (mJ/cm ²)
実施例16	2-(P-プロムフェニル)-4,6- ビス (トリクロルメチル)-S-トリアジン	6.0	3.0
	具体例 I-39 の化合物		
	具体例 IV-9 の化合物		
実施例17	2-(P-アセチルフェニル)-4,6- ビス (トリクロルメチル)-S-トリアジン	5.6	3.4
	具体例 I-16 の化合物		
	具体例 IV-9 の化合物		
実施例18	2,4,6-トリス (トリクロルメチル) -S-トリアジン	5.3	3.8
	具体例 I-41 の化合物		
	具体例 IV-8 の化合物		
比較例73	2-(P-プロムフェニル)-4,6- ビス (トリクロルメチル)-S-トリアジン	画像できず	600以上
比較例74	2-(P-アセチルフェニル)-4,6- ビス (トリクロルメチル)-S-トリアジン	"	"
比較例75	2,4,6-トリス (トリクロルメチル) -S-トリアジン	"	"
比較例76	具体例 I-39 の化合物	"	"
比較例77	具体例 I-16 の化合物	"	"
比較例78	具体例 I-41 の化合物	"	"
比較例79	具体例 IV-9 の化合物	"	"
比較例80	具体例 IV-8 の化合物	"	"
比較例81	2-(P-プロムフェニル)-4,6- ビス (トリクロルメチル)-S-トリアジン	4.1	5.8
	具体例 I-39 の化合物		
比較例82	2-(P-アセチルフェニル)-4,6- ビス (トリクロルメチル)-S-トリアジン	3.3	7.6
	具体例 I-16 の化合物		
比較例83	2,4,6-トリス (トリクロルメチル) -S-トリアジン	3.0	8.5
	具体例 I-41 の化合物		
比較例84	2-(P-プロムフェニル)-4,6- ビス (トリクロルメチル)-S-トリアジン	画像できず	600以上
	具体例 IV-9 の化合物		

表 6

	光 重 合 開 始 剤	感 度	
		BP-49 フィルター光 でのクリアー度 (%)	A.T. レーザー 光での感度 (g/cm ²)
比較例85	2- (P-アセチルフェニル) -4, 5- ビス (トリクロルメチル) -S-トリアジン 具体例IV-9の化合物	面度で必ず	600以上
比較例86	2, 4, 6-トリス (トリクロルメチル) -S-トリアジン	"	"
比較例87	具体例IV-8の化合物	"	"
比較例88	具体例I-39の化合物	"	"
比較例89	具体例IV-9の化合物	"	"
比較例90	具体例I-15の化合物	"	"
比較例91	具体例IV-9の化合物	"	"
比較例92	具体例I-41の化合物	"	"
比較例93	具体例IV-8の化合物	"	"

特開昭63-258903 (32)

BTTBとは、3, 3', 4, 4'-テトラ
(α -ブチルパーオキシカルボニル) ベンゾフ
ェノンであり、また、PBIFとはジ- α -ブチ
ルジパーオキシハイソフタレートである。

表1～3であきらかなように三元系開始剤は、
一元系、二元系に比べて高感度であることを示し
ている。

表4～6で明らかなように、三元系開始剤は、
一元系、二元系に比べて高感度であることを示し
ている。